Ueber die Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige primäre aliphatische Amine

Dr.-Ing. C. O. Winckler.

Über die

Einwirkung der salpetrigen Säure auf einige primäre aliphatische Amine.

Von der
Kgl. Bayr. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Vorgelegt von
Diplom-Ingenieur
Curt Oscar Winckler
aus **Chemnitz.**

Referent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Korreferent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Tag der mündlichen Prüfung: 20. Dezember 1910

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Meiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet.

Vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1909 und 1910 im organisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Bayr. Technischen Hochschule zu München.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Andreas Lipp, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung diese Arbeit ausgeführt wurde, sowie Herrn Professor Dr. Georg Rohde spreche ich für das mir jederzeit bewiesene Wohlwollen, für das meiner Arbeit stets entgegengebrachte Interesse und für manchen guten Ratschlag meinen aufrichtigsten Dank aus.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41554813_0118

Inhalts-Verzeichnis.

Seite

Einleitung 1

I. Teil: Isolierung und Erkennung der Nitrite einiger primärer aliphatischer Amine . . 3

1. Normal- und Isopropylaminnitrit . . . 3
Qualitative Reaktionen 4
Quantitative Bestimmung des Gehalts an salpetriger Säure 5
Bestimmung der Base 6

2. Normal-Butylaminnitrit 7

Resultate der Untersuchungen des I. Teils 7

II. Teil: Zersetzung der Nitrite beim Erwärmen in wässeriger Lösung 9

A) Nitrite rein aliphatischer Amine . . . 9

a) Allgemeiner Teil 9
Kritik der Versuchsanordnung Linnemanns und Victor Meyers 9
Apparatur 10
Gang der Versuche, Isolierung der derselben Klasse angehörigen Verbindungen und allgemeine Beobachtungen 12

b) Spezieller Teil 16
Propylamine 16
1. Normal-Propylamin 16
Darstellung des salzsauren Salzes . . . 16
Zersetzung des Nitrits 18
2. Isopropylamin 22
Darstellung des salzsauren Salzes . . . 22
Zersetzung des Nitrits 23
Butylamine 24

Darstellung der salzsauren Salze 24
1. Normal-Butylamin 25
2. Secundär-Butylamin 35
3. Tertiär-Butylamin 36
4. Isobutylamin 40

B) Nitrit eines gemischt fett-aromatischen Amins 45

β-Phenyläthylamin 45

1. Versuch 46
Darstellung des salzsauren Phenyläthylamins 46
Apparatur zur Zersetzung des Nitrits . . . 48
Die Zersetzung 50
2. Versuch 53
Darstellung des salzsauren Phenyläthylamins 53
Die Zersetzung 54

Theoretische Betrachtungen über die Resultate des II. Teils. 62

Einleitung.

Als eine der charakteristischsten Reaktionen primärer aliphatischer Amine findet man in den Lehrbüchern der organischen Chemie die Tatsache angeführt, dass sie bei der Einwirkung von salpetriger Säure unter Stickstoffentwicklung die entsprechenden Alkohole geben, während die aliphatischen sekundären Amine unter Bildung von Nitrosaminen, die tertiären nicht reagieren. Man sollte also z. B. bei der Einwirkung auf norm. Propylamin die glatte und ausschliessliche Bildung von norm. Propylalkohol erwarten.

Dass die Verhältnisse in Wirklichkeit nicht ganz so einfach liegen, hatte zuerst Eduard Linnemann gezeigt. Beim Suchen nach neuen Wegen, die vom norm. Propylalkohol zum Isopropylalkohol führen sollten, hatte er gefunden, dass norm. salpetrigsaures Propylamin bei seiner Zersetzung Isopropylalkol lieferte. Diese Entdeckung hatte grosses Aufsehen, aber auch starke Zweifel erregt, und infolgedessen sah sich Victor Meyer veranlasst, die Versuche Linnemanns, der inzwischen auch das salpetrigsaure norm. und Iso-Butylamin zersetzt hatte, zu wiederholen bezw. weiterzuführen. Seine Resultate[1]) deckten sich aber nur teilweise mit den Linnemannschen[2]), und daher macht es sich die folgende Untersuchung zur Aufgabe, diese Verhältnisse nochmals zu studieren.

---

[1]) V. Meyer & Forster, B. 9_1, 535.
Dieselben, B. 9_1. 536—544.
Dieselben und Barbieri, B. 10_1, 130.

[2]) Ed. Linnemann, A. 161, 46.
Derselbe und v. Zotta, A. 162, 5.
Dieselben, A. 162, 24.
Ed. Linnemann, B. 10_1, 1111.

In seiner ersten Abhandlung sagt Linnemann:

„Die Bildung der Isopropylverbindung findet erst bei Zersetzung des norm. salpetrigsauren Propylamins statt; denn durch einen eigens angestellten Versuch überzeugte ich mich, dass bei Umwandlung des norm. salzsauren Propylamins in das salpetrigsaure Salz keine Isomerisierung der norm. Propylbase stattfindet.“ —

Wie er das gemacht hat, gibt er nicht an, und infolgedessen bezweckt der erste Teil dieser Arbeit die Isolierung und Erkennung der Nitrite einiger aliphatischer Amine. Der zweite Teil beschäftigt sich speziell mit der Zersetzung der Nitrite beim Erwärmen in wässeriger Lösung und dem Studium der erhaltenen Produkte.

I. Teil.

Isolierung und Erkennung der Nitrite einiger primärer aliphatischer Amine.

Theodor Curtius war es im Jahre 1888 gelungen, vom Benzylamin ein kristallisiertes Nitrit zu erhalten; das Aetylaminnitrit dagegen konnte er nur in Form einer syrupösen Masse gewinnen.[3]) Weiterhin stellte er auch fest, dass »eine wässerige Lösung gleicher Aequivalente von salzsaurem Methyl- oder Aethylamin und Natriumnitrit nach Verlauf eines vollen Jahres nicht die geringste Veränderung zeigte«, woraus »hervorzugehen scheint, dass die Nitrite dieser Amidoverbindungen unter Umständen sogar in wässeriger Lösung sehr beständig sein können.«

Aber im allgemeinen galten diese Verbindungen doch für so zersetzlich, dass eine Isolierung aus wässeriger Lösung bisher noch nicht ausgeführt worden ist.

Daher wurden folgende Versuche gemacht:

1. Norm.- und Isopropylaminnitrit.

Je 5 g salzsaures Norm.- und Isopropylamin (von Kahlbaum bezogen) wurden in der gerade nötigen Menge Wasser gelöst und mit der berechneten Menge frischgefällten Silbernitrits versetzt. Hierbei machte sich merkwürdigerweise in beiden Fällen ein intensiver Geruch nach freier Base geltend. Die beiden Mischungen wurden dann je in eine Flasche mit eingeschliffenem Stöpsel gegeben und zwei Stunden lang mit der Schüttelmaschine kräftig durcheinandergeschüttelt. Hierauf wurde das gebildete Chlorsilber abfiltriert und das Filtrat der Verdunstung im Vakuumexsiccator unterworfen. Nach etwa vier Wochen war die Flüssigkeit verschwunden, und der Boden der verwendeten Kristallisierschalen hatte sich mit grossen,

[3]) Curtius, J. pr. 38, 400.

grünlich gefärbten Nadeln bedeckt, die an der Luft ganz ausserordentlich zerfliesslich waren. Sie gaben folgende

qualitative Reaktionen:

Nach schwachem Ansäuern trat mit Jodkaliumstärkekleisterpapier intensive Blaufärbung, mit Sulfanilsäure und α-Naphthylamin lebhafte Rotfärbung ein. (Demnach lagen also wirklich Nitrite vor.)

Beim Erhitzen auf dem Platinbleche entwichen zunächst weisse Dämpfe, dann entzündeten sich die Substanzen und verbrannten mit helleuchtender Flamme. (Dies Verhalten liess auf Salze von Aminen schliessen.)

Beim Erhitzen in einem kleinen Reagenzröhrchen traten ebenfalls weisse Dämpfe auf, ohne dass die Substanzen etwa verpufft wären; (Die Bildung explosiver Diazoverbindungen war also nicht eingetreten.)

Ein verschiedenes Verhalten zeigten die beiden Substanzen gegenüber konzentrierter Schwefelsäure und gegen Silbernitrat: Während bei der Isoverbindung, wie erwartet, mit konzentrierter Schwefelsäure nur rotbraune Dämpfe entwichen und mit Silbernitrat ein kristallinischer, in viel Wasser löslicher Niederschlag von Silbernitrit ausfiel, gab die normale Verbindung bei Zugabe von Schwefelsäure neben salpetriger Säure auch Salzsäuregas ab, und mit Silbernitrat fiel neben dem feinkristallinischen Silbernitrit auch voluminöses, in Wasser nicht, aber in Ammoniak leicht lösliches Chlorsilber. — Die Umsetzung zu salpetrigsauren Salzen war also bei dem salzsauren Isopropylamin anscheinend völlig, bei der norm. Verbindung nur teilweise erfolgt.

Daher wurde der Versuch zur Darstellung des Normalpropylaminnitrits in etwas abgeänderter Weise wiederholt, und zwar wurde, um die Berührung der Reagentien noch inniger zu gestalten, zunächst die berechnete Menge Silbernitrit mit annähernd dem gleichen Volumen feinen Quarzsandes in einem grossen Mörser innig verrieben, dann das gelöste Propylaminchlorhydrat zugegeben und das Reaktionsgemisch drei Stunden lang in die Schüttelmaschine gespannt. Weiterhin wurde verfahren wie bei den ersten Versuchen; aber auch diesesmal

zeigten die erhaltenen Kristallnadeln neben den Reaktionen der salpetrigen Säure, wenn auch schwach, so doch unzweifelhaft die des Chlorwasserstoffs. Die Umsetzung zwischen Silbernitrit und Norm. Propylaminchlorhydrat ist also sicher nicht absolut quantitativ. In Übereinstimmung hiermit stehen die Beobachtungen von Curtius[4]), der schon 1888 betonte, wie ausserordentlich fest die Chlorhydrate mancher Amidokörper das Halogen gebunden enthalten.

Zur quantitativen Bestimmung des Gehalts an salpetriger Säure

konnte daher nur das als Isopropylaminnitrit angesehene Salz verwendet werden. Dabei wurden zwei verschiedene Methoden angewendet:

a) Titration der salpetrigen Säure mittels Kaliumpermanganat und einer Lösung von Mohrschem Salz und

b) Bestimmung des NO-Gehalts auf gasanalytischem Wege mittels Lunges Nitrometer.

a)

Angewandte Substanz: 0,8283 gr, gelöst in 300 ccm Wasser
Gefunden: 0,2329 gr NO.
Das entsprach einem Gehalt von 28,11 % NO.

b)

Angewandte Substanz: 0,1516 gr.

Gefunden: 35,5 ccm NO (= V) bei einer Temperatur $t = 17^0$ und einem Barometerstand $B = 717$ mm.

Nach der Formel: $G_{NO} = \frac{V \cdot B \cdot 0{,}001342}{(1 + 0{,}003665\ t) \cdot 760}$

ergaben sich daraus 0,0423 gr NO. Das entsprach einem Gehalt von 27,91 %.

Die nach so verschiedenen Methoden ausgeführten Analysen stimmen also untereinander (28,11 bezw. 27,91 %) völlig genügend überein und auch der Unterschied gegenüber dem theoretischen Werte von 28,28 % ist im Hinblick auf die ausserordentliche Hygroskopizität des Körpers minimal.

Um über den entstandenen Körper völlig im Klaren zu sein, musste auch die Base bestimmt werden.

[4]) Curtius J. pr. 38, 401.

Bestimmung der Base:

Von einer direkten Verbrennung wurde wegen der zu grossen Hygroskopizität abgesehen, dagegen erschien es geeignet, das Nitrit in das Chlorhydrat zu verwandeln, dessen Platindoppelsalz charakteristisch kristallisiert und sich leicht analysieren lässt. Auf diese Weise konnte auch das noch etwas Chlorhydrat enthaltende Nitrit des Norm.-Propylamins auf seine Base untersucht werden. Die Versuche wurden folgendermassen ausgeführt:

Je $^1/_2$ gr der beiden Nitrite wurde in ca. 10 ccm Wasser gelöst und mit konzentrierter Salzsäure im Überschuss versetzt. Es trat sofort starker Geruch nach salpetriger Säure auf, während sich die vorher farblosen Lösungen rötlichbraun färbten. Dann wurde zum Sieden erhitzt, bis die Lösungen wieder farblos waren und keine Reaktionen auf salpetrige Säure mehr gaben Da einige Vorversuche ergeben hatten, dass die Chloroplatinate des norm. und Isopropylamins auch dann nicht direkt auskristallisieren, wenn man heisse Lösungen der Chlorhydrate und von Platinchlorid zusammengibt, so wurden die oben erhaltenen Lösungen kalt mit etwas mehr als den berechneten Mengen Platinchlorids und etwas verdünnter Salzsäure versetzt und dann bis zur beginnenden Kristallisation eingedampft. Die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle hatten folgende Eigenschaften:

a) Vom Normalpropylamin als erstem Ausgangsmaterial.

Fast 1 cm lange, flache, goldglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 215°.

Platinbestimmung:

0,2285 gr Substanz lieferten 0,0842 gr Platin

Gefunden:	Berechnet:
36,85 %	36,92 %

b) Vom Isopropylamin als Ausgangsmaterial.

Kleine, ca. 1—2 mm lange, dünne, goldgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkte 226°.

Platinbestimmung:

0,2719 gr Substanz gaben 0,1001 gr Platin

Gefunden:	Berechnet:
36,82 %	36,92 %

2. Norm. Butylaminnitrit.

Da angenommen wurde, dass die Nitrite in absolut reinem Zustande völlig farblos sein würden, während sie bei den bisherigen Versuchen stets grünlich gefärbt waren, was in noch vorhandenen Spuren von Silbernitrit seinen Grund haben konnte, wurde die Darstellung des Norm. Butylaminnitrits mit Natriumnitrit versucht. Das hatte auch den Vorteil, dass man zwei Lösungen miteinander in Reaktion bringen konnte, weshalb auch nur eine Stunde lang mit der Maschine geschüttelt wurde. Nachdem dann wieder im Vakuumexsiccator das Wasser entfernt war, wurde das erhaltene Kristallgemenge mehrfach mit absolutem Alkohol digeriert, um das Nitrit von beigemengten Kochsalzkristallen zu trennen. Die alkoholische Lösung wurde nochmals im Vakuumexsiccator zur Trockne gebracht und das Butylaminnitrit jetzt in schönen, langen, nur noch ganz schwach blassgrün gefärbten Nadeln erhalten. Andererseits ist es bei dieser Arbeitsweise nicht möglich, das Nitrit völlig frei von Kochsalz zu erhalten, denn bei der sowohl ihm, wie dem absoluten Alkohol eigenen Hygroskopizität wird beim Filtrieren stets so viel Wasser aus der Luft angezogen, dass Teile von Chlornatrium mit dem Nitrit in die alkoholische Lösung gehen.

In seinen Reaktionen glich das Norm. Butylaminnitrit völlig den Nitriten der beiden Propylamine.

Resultate der Untersuchungen des I. Teils.

Sie sind kurz zusammengestellt die folgenden:

1. Die Chlorhydrate der untersuchten Amine setzten sich in wässeriger Lösung mit Silbernitrit bezw. Natriumnitrit grösstenteils nach folgenden Gleichungen um.

$$Cn\,H_{2n+1}\cdot NH_2\cdot HCl + Ag\,NO_2 = Cn\,H_{2n+1}\cdot NH_2\cdot HNO_2 + Ag\,Cl,$$

bezw. — $+ Na\,NO_2$ = — $+ Na\,Cl$.

2. Hierbei trat keinerlei Isomerisierung ein, denn das aus Normalpropylaminchlorhydrat dargestellte Nitrit liess sich in reines Norm. Propylaminchloroplatinat überführen, und das Nitrit des Isopropylamins ausschliesslich in die entsprechende Verbindung.

3. Diese Nitrite liessen sich aus ihren wässerigen Lösungen ohne merkliche Zersetzung leicht im Vakuumexsiccator in kristallisierter Form isolieren.

II. Teil.

Zersetzung der Nitrite beim Erwärmen in wässeriger Lösung.

A. Nitrite rein aliphatischer Amine.

a) Allgemeiner Teil.

Kritik der Versuchsanordnung Linnemanns und V. Meyers.

Linnemann und V. Meyer arbeiteten stets nach folgendem, speziell für Propylamin geltenden Beispiel:[5])

»14 gr salzsaures Propylamin löst man in 300 ccm Wasser, setzt 30 gr trocknes salpetrigsaures Silber hinzu, zerreibt das Ganze sorgfältig in einer Reibschale, filtriert vom gebildeten Chlorsilber ab und destilliert vom Filtrat 200—250 ccm Wasser ab. Hierauf lässt man den Rückstand erkalten, filtriert das auskristallisierte Silbernitrit ab und destilliert das Filtrat in Portionen von 10—20 ccm, zuletzt bis zur Trockne und trockenen Destillation. Hierbei bleibt, wenn man das Erhitzen nicht zu weit, d. h. bis zum Glühen treibt, ein unbedeutender brauner Rückstand.«

Diese Arbeitsweise hat entschieden mehrere Nachteile. Sie bestehen zunächst in der Anwendung von Silbernitrit: es wurde im Ueberschuss angewendet, und wenn auch davon die Hauptmenge später wieder abfiltriert wurde, (was an sich schon eine höchst unliebsame Unterbrechung des Versuchs bedeutet) so wird bei der doch nicht unbeträchtlichen Löslichkeit des Silbernitrits stets ein Rest zurückgeblieben sein, der leicht auf die Zersetzungsprodukte der salpetrigsauren Amine einwirken könnte. Hierzu kommt, dass bei der Anwendung von Silbernitrit neben der Bildung von Nitriten noch andere

[5]) Linnemann, A. 161, 47.

Reaktionen eintreten können — wie das der Einwirkung von Silbernitrit auf Jodalkyle nachgewiesen ist. Bei der Anwendung von Natriumnitrit ist das nach den bisherigen Erfahrungen nicht zu befürchten. — Ferner liegt ein Mangel darin, dass die angewandten Temperaturen ganz willkürlich, und zuletzt sogar sehr hohe sind; denn in diesem Falle erscheint es ganz erklärlich, dass z. B. ein primär gebildeter Alkohol Wasser abspaltet und in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeht. Daher wurde bei den folgenden Versuchen stets die theoretische Menge reinsten, von Kahlbaum bezogenen kristallisierten Natriumnitrits verwendet und die Zersetzung im Oelbade vorgenommen, dessen Temperatur genau entsprechend dem Verlauf der Reaktionen reguliert wurde. Schliesslich erschien es auch zweckmässiger, die flüssigen Destillationsprodukte nicht von Anfang an in einzelne Portionen zu teilen, sondern sie zunächst in einem Gefäss anzusammeln und dann für sich zu behandeln.

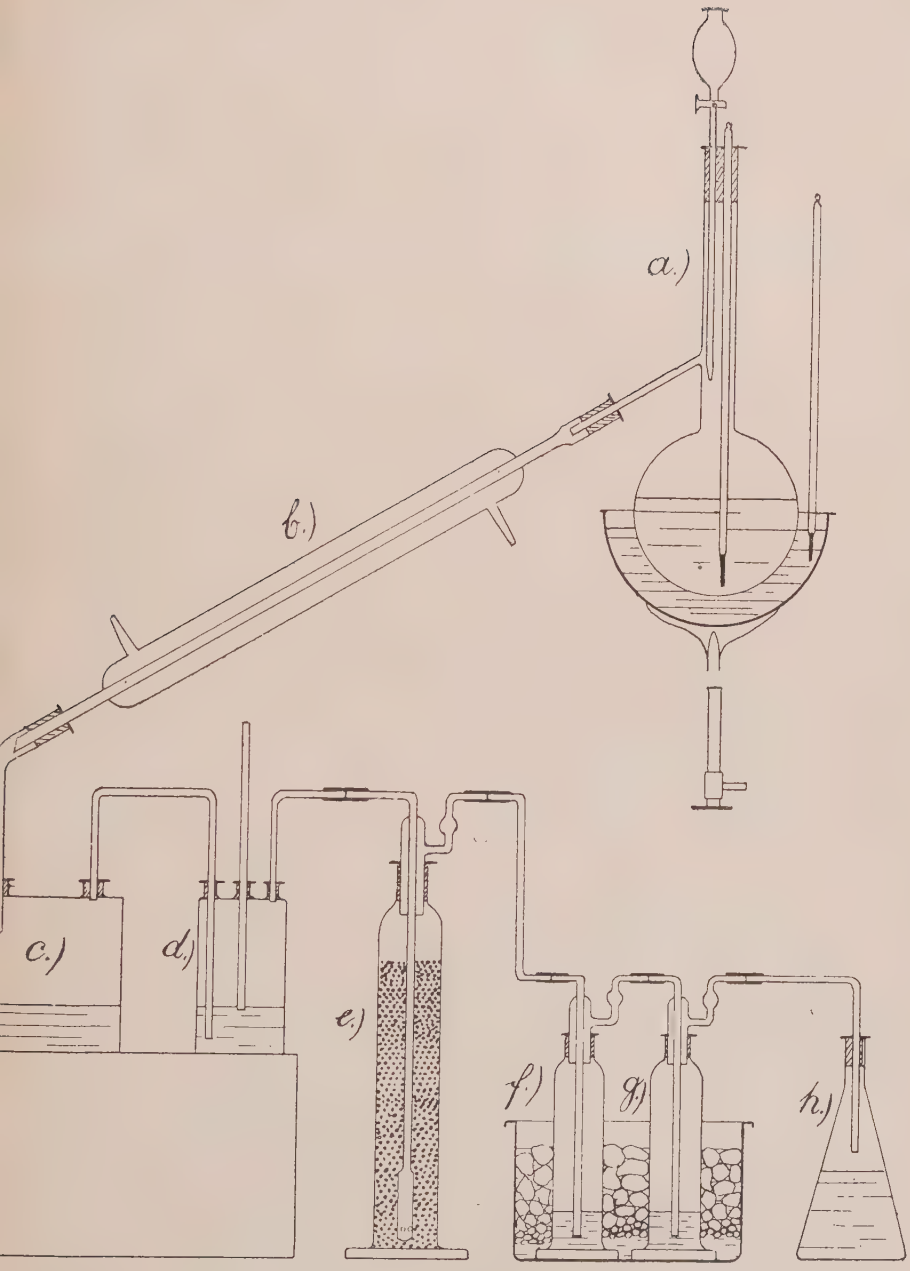
Bei den von V. Meyer[6]) vorgenommenen Zersetzungen waren stets folgende Produkte aufgetreten: Stickstoff, Alkohole, die ein Nitrosamin gelöst enthielten, und ungesättigte Kohlenwasserstoffe. Im Hinblick darauf wurde die folgende

Apparatur

zusammengestellt, die sich auch durchaus bewährte:

Als Zersetzungsgefäss diente ein geräumiger Fraktionskolben *a)*, in dessen Hals ein doppelt durchbohrter, gasdicht schliessender Kork eingepasst war. Die eine Bohrung diente zur Aufnahme eines bis auf den Boden des Kolbens reichenden Thermometers zur Kontrolle der Zersetzungstemperaturen. Durch die andere war ein Tropftrichter mit der Spitze seines langen Ansatzrohres bis etwas unterhalb des in der unteren Hälfte des Kolbenhalses ansetzenden Fraktionsrohres durchgeführt. Durch ihn wurden die Lösungen der salzsauren Amine und des Natriumnitrits in den Kolben gefüllt. An das freie Ende des Fraktionsrohres war ein gut wirkender Kühler *b)* angeschlossen, der durch einen gebogenen Vorstoss mit einer zweihalsigen Wulff'schen Flasche *c)* verbunden war. Sie

[6]) V. Meyer, B. 9, 535—545.


a.)
b.)
c.)
d.)
e.)
f.)
g.)
h.)

sollte zum Auffangen der alkoholisch-wässerigen Destillate dienen. Durch entsprechend gebogene Glasrohre war *c)* wiederum mit einer dreihalsigen kleinen Waschsflasche *d)* und diese mit einer hohen, mit feuchten Glasperlen gefüllten Waschflasche *e)* verbunden, die beide die Zersetzungsgase von etwa nicht kondensierten Alkoholdämpfen befreien sollten. Flasche *d)* sollte ausserdem als Sicherheitsflasche gegen Unterdruck dienen. An *e)* waren zwei Flaschen *f)* und *g)* angeschlossen, die, mit Brom gefüllt, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe absorbieren sollten und von aussen mit Eiswasser gekühlt wurden. Zur Beseitigung der aus diesen Flaschen austretenden Bromdämpfe war dann schliesslich in üblicher Weise ein Kolben *h)* mit Natronlauge durch einen seitlich eingeschnittenen Kork angeschlossen. Vor jedem einzelnen Versuch wurde der ganze Apparat in der Weise auf seine Dichtigkeit untersucht, dass die letzte Bromflasche *g)* durch Gummischlauch und Schlauchklemme verschlossen und durch den Tropftrichter des Kolbens *a)* Luft eingepresst wurde. Traten dann nach einiger Zeit bei geschlossenem Hahn des Tropftrichters in den Wasch- und Bromflaschen keine Luftblasen mehr auf, sofort aber nach Oeffnen der Schlauchklemme, so konnte der Apparat als dicht angesehen werden.

Gang der Versuche, Isolierung der derselben Klasse angehörigen Verbindungen und allgemeine Beobachtungen.

Nachdem die Flaschen *f)* und *g)* mit Brom versehen und dies in etwa der gleichen Höhe mit Wasser überschichtet war, wurden die Lösungen der salzsauren Amine und des Natriumnitrits durch den Tropftrichter in den Kolben *a)* gefüllt und zunächst bei Zimmertemperatur einige Stunden, bisweilen auch über Nacht, sich selbst überlassen. Hierbei trat, mit Ausnahme beim Tert.-Butylaminnitrit, in keinem Falle irgendwelche Zersetzung ein. Dann wurde der Kolben mittelst Oelbades allmählich angewärmt und dessen Temperatur, sowie die des Kolbeninnern bei den ersten aufsteigenden Gasbläschen festgestellt. Die Gasentwicklung nahm — bei gleicher Temperatur des Oelbades — rasch an Heftigkeit zu, erreichte ein Maximum und

nahm von da an wieder ab. In diesem Momente begannen die ersten Tropfen überzudestillieren. Eine scharfe Grenze in dem Sinne, dass zunächst etwa nur Zersetzung eingetreten wäre und erst nach deren Beendigung die Destillation begonnen hätte, war also nicht vorhanden. Auch war nach Beendigung der Hauptgasentwicklung nicht etwa die grösste Menge ungesättigter Kohlenwasserstoffe entstanden, wie man hätte erwarten müssen, wenn diese das primäre Zersetzungsprodukt gewesen wären. (Um dies festzustellen, war bei einer speziellen Untersuchung mit Normalpropylamin beim Auftreten der ersten flüssigen Destillationsprodukte der Versuch unterbrochen und der Inhalt der Bromflaschen untersucht worden: Es konnten nur Spuren von Propylenbromid isoliert werden). Die Gasentwicklung hielt stets solange an, bis fast die ganze Flüssigkeitsmenge aus dem Kolben *a)* in die Wulff'sche Flasche *c)* überdestilliert war. Von Beginn der Destillation an zeigten sich im Kühler weisse, schwere Dämpfe, die sich nicht kondensierten, bald die ganze Wulff'sche Flasche anfüllten und schliesslich bis in die Waschflaschen vordrangen, wo sie sich erst an den Glaskugeln der Flasche *e)* völlig niederschlugen. Sie stammten wohl von freien Basen her, die, wie Lieben und Rossi[7]) speziell für Butylamin erwähnen, „wohl infolge der Begierde, sich mit Wasser zu verbinden, an der Luft rauchen." Im Einklang mit dieser Annahme steht, dass die alkoholischen Destillate stets stark alkalisch reagierten und freie Basen gelöst enthielten.

Nach beendeter Destillation hinterblieb im Kolben *a)* ein in den charakteristischen Würfeln des Chlornatriums kristallisierter, reinweisser Rückstand. Dass Linnemann einen bräunlichen erhielt, wird wohl darin seinen Grund haben, dass ihm nicht so reine Ausgangsmaterialien zur Verfügung standen. Die Kristalle wurden mit destilliertem Wasser herausgelöst, die Lösung auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand zunächst im Toluolbade bei 110° und dann im Exsiccator getrocknet. Das Gewicht zeigte in allen Fällen nur sehr geringe

[7]) Lieben und Rossi, A. 158, 174.

Abweichungen von dem theoretischen Werte, den die Gleichung $C_n H_{2n+1} \cdot NH_2 \cdot HCl + NaNO_2 = C_n H_{2n+1} \cdot NH_2 \cdot HNO_2 + NaCl$ für Kochsalz verlangt. Bei der chemischen Prüfung stellte sich der Rückstand auch als Chlornatrium heraus, das nur noch schwach die Reaktionen der salpetrigen Säure zeigte und ausserdem einen schwachen Geruch nach Aminbase erkennen liess, wenn man eine konzentrierte wässerige Lösung mit Lauge erwärmte.

Der Inhalt der Wulff'schen Flasche, vereint mit dem der beiden Waschflaschen, war schwach grün-gelblich gefärbt, reagierte mehr oder weniger stark alkalisch und besass einen unangenehmen, schwer definierbaren Geruch. Teils erinnerte er an Knoblauch, teils an Leinöl, teils wieder an freie Aminbasen. Von diesen rührte er wohl in der Hauptsache her, doch mögen ihn auch Nitrosamine und vielleicht Spuren anderer, nicht erkannter Körper beeinflusst haben.

Die Flüssigkeit wurde zunächst mit verdünnter Schwefelsäure sorgfältig neutralisiert, wobei die gelbliche Färbung verschwand und nur noch ein schwach blaugrüner Schimmer hinterblieb, und dann im Oelbade bei ca. 150^0 aus einem grossen Fraktionskolben mit Kühler nochmals destilliert, solange eine Probe, mit Pottasche übersättigt, noch Alkohol abschied. (Destillat I). Das dann noch übergehende Destillat II wurde bei den ersten zwei Versuchen gesondert aufgefangen und untersucht. Da es sich aber als reines Wasser herausstellte, wurde es späterhin nicht mehr isoliert, vielmehr wurde nach Auffangen des Destillats I der Inhalt des Fraktionskolbens in eine Schale gegeben und über freier Flamme eingeengt. Ein ursprünglich versuchtes völliges Eindampfen auf dem Wasserbade und Untersuchen der so erhaltenen schwefelsauren Salze hatte sich nicht als günstig erwiesen, da Versuche speziell mit selbst hergestelltem Butylaminsulfat ergeben hatten, dass dieser Körper in absol. Alkohol nur sehr wenig löslich war, sodass eine Trennung von beigemengtem Ammoniumsulfat nicht gelang. Aber gerade hierauf musste Wert gelegt werden, da es wichtig war, festzustellen, ob etwa die Aminbasen — deren freies Auftreten an sich ja schon erstaunlich war, — selbst

eine Zersetzung erlitten hätten und die alkalische Reaktion der alkoholischen Destillate von freiem Ammoniak herrührte. Leicht musste dies nach Überführung der Sulfate in Chloride festzustellen sein, da ja fast alle salzsauren Amine in absolutem Alkohol leicht löslich sind, während Ammonium-Chlorid nahezu unlöslich ist. Demgemäss wurde die oben erwähnte, eingeengte Flüssigkeit mit etwas mehr Kalilauge versetzt, als dem im Maximum darin möglichen Gehalt an schwefelsauren Salzen entsprach; dann wurden die dadurch in Freiheit gesetzten Basen mit Wasserdämpfen in verdünnte Salzsäure übergetrieben und das Destillat auf dem Wasserbade und dann im Exsiccator zur Trockne gebracht. Der reinweisse Rückstand, vom charakteristischen Äusseren der salzsauren Amine, löste sich leicht und völlig in absolutem Alkohol, enthielt also niemals Salmiak. Löste man eine Probe in Wasser, gab Lauge zu, und erwärmte, so entwichen heftig aminartig riechende Dämpfe; führte man diese gegen einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, so entstanden starke, weisse Nebel; entzündete man sie, so verbrannten sie mit helleuchtender Flamme. — Nach diesen Reaktionen konnte man die so erhaltenen Kristalle wohl als zurückgewonnene salzsaure Aminbasen betrachten.

Das aus den wässerig-alkoholischen Destillaten erhaltene Destillat I wurde im Scheidetrichter mit Pottasche, die vorher gelöst, filtriert und wieder abgeschieden worden war (die käufliche »chemisch-reine« Pottasche enthielt stets starke mechanische Verunreinigungen) übersättigt, wobei sich ein gelblich gefärbtes, stark alkoholisch riechendes Oel abschied. Es wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet und rektifiziert. Nunmehr wurde ein absolut farbloses Destillat erhalten, das speziell behandelt wurde.

Im Rektifizierkölbchen blieb eine gelblich bis rotgelbe, einen intensiven Nitrosogeruch verbreitende Flüssigkeit zurück, deren Gesamtmenge, auch bei ca. 15 ccm an erhaltenen Alkoholen, nie mehr als einige Tropfen ausmachte. Sie wurden der Liebermannschen Probe auf Nitrosoverbindungen[8]) in folgender Weise unterworfen: In einem kleinen Reagenz-

[8]) Liebermann B. 7, 248, A. v. Baeyer & Caro B. 7, 966.

röhrchen wurden in einen Tropfen der zu untersuchenden Substanzen einige Körnchen Phenol gebracht und vorsichtig einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zugegeben. Die dunkelrotbraun gefärbten Reaktionsprodukte wurden dann in ca. 10 ccm destilliertes Wasser gegossen, das sofort eine rosarote Färbung annahm; nach Übersättigung mit Natronlauge schlug diese in blaugrün um, erschien aber wieder nach Zugabe von überschüssiger Schwefelsäure. Dadurch war das Auftreten von Nitrosoverbindungen nachgewiesen. Welcher Art sie waren und ob sie sich mit den von Linnemann und V. Meyer bei der Anwendung von Silbernitrit in viel grösserer Menge erhaltenen Verbindungen vom Typus des Dipropylnitrosamins deckten, konnte bei den minimalen Mengen gebildeter Substanz nicht festgestellt werden.

Um den Inhalt der Bromflaschen *f)* und *g)* untersuchen zu können, musste das überschüssige Brom entfernt werden. Die zu diesem Zwecke anfangs benutzte Natronlauge hatte sich insofern nicht bewährt, als sich bei ihrer Verwendung stets Häute und Emulsionen bildeten, die einen, wenn auch geringen Teil der organischen Bromide zurückhielten. Dieser Übelstand wurde bei Anwendung von Sodalösung völlig vermieden. Nachdem alles freie Brom gebunden war, hinterblieb eine meist etwas gelblich gefärbte, schwere, ölige, chloroformartig riechende Flüssigkeit, die mit Chlorcalcium getrocknet und rektifiziert wurde. Sie war dann absolut farblos.

b) Spezieller Teil.

Propylamine.

1. Norm.-Propylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2$.

Darstellung des salzsauren Salzes.

Dieses als Ausgangsmaterial benötigte Salz wurde nach der von A. W. Hofmann[9]) entdeckten, allgemein giltigen Methode aus Norm.-Butyramid dargestellt. Zu dessen Gewinnung wurde nach der von Gattermann[10]) speziell für die

[9]) A. W. Hofmann, B. 15, 765.

[10]) Gattermann „Praxis des organischen Chemikers" S. 128.

Darstellung des Acetamids gegebenen Vorschrift, die ebenfalls auf Forschungen A. W. Hofmann's[11]) beruht, folgendermassen verfahren:

100 g Norm.-Buttersäure wurden auf dem Wasserbade auf 40 – 50° erhitzt, und dann allmählich bis gerade zur alkalischen Reaktion einer mit Wasser verdünnten Probe feingepulvertes Ammoniumcarbonat eingetragen. Die entstandene schaumige Masse wurde auf dem siedenden Wasserbade unter stetem Rühren solange eingedampft, bis sie eben wieder sauer reagierte. Das Ammoniumbutyrat hatte dabei eine syrupöse Konsistenz angenommen und wurde so in weite Bombenrohre gefüllt. Nachdem diese ca. 6 Stunden lang auf 230° erhitzt worden waren, wurde das entstandene, feste Butyramid mit leuchtender Flamme aus dem geöffneten Rohr herausgeschmolzen, von flüssigen Beimengungen getrennt, auf dem Tonteller abgepresst und im Exsiccator getrocknet. Es wurden prächtig durchsichtige, grosse Tafeln, die sich fettig anfühlten, in einer Ausbeute von 75 % erhalten. Schmelzpunkt 114.5°.

Von dem festen Butyramid wurde je 1 Molekül in 1 Molekül Brom gelöst und die so entstandene, rotbraune Flüssigkeit in Portionen durch einen Tropftrichter zu einer auf 60° erhitzten, 10%igen Lösung von 4 Molekülen Kalilauge gegeben, wobei jedesmal bis zur Entfärbung der Flüssigkeit und Kondensation der besonders bei Zugabe der letzten Teile stark entwickelten Dämpfe von Brom-Ammonium und bromwasserstoffsaurem Propylamin geschüttelt wurde. Aus der farblosen Reaktionsflüssigkeit wurde das gebildete Propylamin mit Wasserdämpfen in eine Mischung von 100 g konzentrierter Salzsäure und 80 g Wasser überdestilliert. Die salzsaure Lösung wurde auf dem Wasserbade, soweit möglich, eingeengt und schliesslich unter stetem Rühren zur Trockne gebracht. Es sei hier als ganz allgemein giltig erwähnt, dass man auf diese Weise alle dargestellten salzsauren Amine als völlig trockne Kristallpulver erhalten hat. Die in diesem Falle schwach gelblichen Nadeln wurden mit kaltem, absolutem

[11]) A. W. Hofman, B. 15, 981.

Alkohol mehrfach extrahiert, wobei sich herausstellte, dass ihnen recht reichlich Salmiak beigemengt war. Demgemäss betrug die Ausbeute an reinem, salzsaurem Norm.-Propylamin, das, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert, in reinweissen Nadeln vom Schmelzpunkte 156° erhalten wurde, nur 38,6% der Theorie.

Zersetzung des Nitrits.

1. Versuch.

Ausgangsmaterialien: 10 g salzsaures Norm.-Propylamin, gelöst in 275 ccm Wasser und 7,5 g Natriumnitrit in 25 ccm Wasser. Die Bromflaschen wurden mit je 10 g Brom gefüllt.

Zersetzungstemperaturen:

	Oelbad	Kolbeninhalt
Auftreten der ersten Blasen	70°	35°
Maximum der Zersetzung	110°	88°
Auftreten d. 1. flüssigen Destillate	115°	96°
Weiterer Verlauf der Destillation	115—135°	96—98°

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Aus den Bromflaschen wurden 2,4 g eines schweren, farblosen Oels erhalten, das von 137,5—141° siedete und daher als Propylenbromid anzusehen war.

Die Alkohole.

Da nur ca. 3—4 ccm Flüssigkeit entstanden war, wurde sie nicht erst getrocknet und rektifiziert, sondern zur Ueberführung in Jodide im zugeschmolzenen Rohr mit 3 Volumen rauchender Jodwasserstoffsäure (spez. Gewicht 1,96) einige Stunden im Wasserbade erwärmt. Das gebildete Jodid wurde mit Wasser und verdünnter Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Bei der Rektifizierung dieser etwa 6,5 g ausmachenden Flüssigkeit stieg das Thermometer allmählich bis auf 94°, wo es einigermassen konstant blieb. Da aber reines Normalpropyljodid bei 102°, Isopropyljodid bei 89,5° sieden soll, so lag die Vermutung nahe, dass es sich hier um ein Gemisch dieser beiden Verbindungen handelte.

Um dies festzustellen, wurde die von V. Meyer[12]) entdeckte, als „Pseudonitrolreaktion" bekannte Prüfung auf primäre und sekundäre Verbindungen ausgeführt: 1 g frischgefälltes Silbernitrit, das durch Zusammengiessen lauwarmer, konzentrierter Lösungen von 24 Teilen Silbernitrat und 15 Teilen Kaliumnitrit erhalten und auf dem Wasserbade getrocknet worden war[13]), wurde mit dem gleichen Volumen feinen Sandes innig verrieben, in einen sehr kleinen Fraktionskolben gebracht und mit 0,5 g der zu untersuchenden Jodide versetzt. Nachdem eine lebhafte Wärmeentwicklung eingetreten war, wurde über freier Flamme ohne Anwendnng eines Kühlers abdestilliert und das Destillat in engem Probierröhrchen aufgefangen. Die erhaltenen 3 Tropfen wurden mit etwa dem dreifachen Volumen einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit in starker Kalilauge versetzt, dann wurde gut geschüttelt und mit etwas Wasser verdünnt. Es entstand eine schwach gelblich gefärbte Lösung, die sich auf tropfenweise Zugabe von verdünnter Schwefelsäure infolge von Nitrolsäurebildung sofort rot färbte. Es war also primärer Propylalkohol vorhanden gewesen! Bei weiterer Zugabe von Säure wurde die Rotfärbung erst intensiver, dann nahm sie wieder ab. Nun wurde zur Prüfung auf Pseudonitrole unter Schütteln etwas Chloroform zugesetzt, das einen schwach grünlichen Schimmer annahm. Bei weiterer vorsichtiger Zugabe von Schwefelsäure entfärbte sich die wässerige Lösung völlig (konnte aber durch Alkalizusatz wieder rot erhalten werden), das Chloroform färbte sich dagegen immer stärker und wurde schliesslich prachtvoll grünblau erhalten. Hierauf wurde es mit einer Pipette herausgenommen und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei farblose Kriställchen hinterblieben, die sich wieder mit bläulicher Farbe lösten. Die Entstehung von sekundären Verbindungen neben primären war dadurch nachgewiesen.

---

[12]) V. Meyer, A. 180, 139.

[13]) Vergl. Roscoe-Schorlemer, „Lehrbuch der Chemie", Bd. 2, S. 303 und V. Meyer, A. 171, 23.

Von salzsaurem Propylamin wurden 0,85 g zurückgewonnen.

2. Versuch.

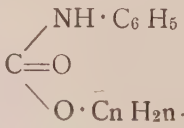
Er wurde in denselben Mengenverhältnissen ausgeführt und verlief wie der erste. Die Ausbeuten waren:

2,5 g Propylenbromid (Siedepunkt 138—142°),
6,8 g gemischte Jodide.

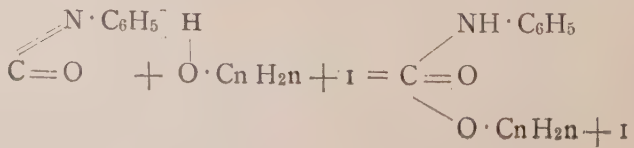
Mit den Jodiden wurde diesmal nicht die Pseudonitrolreaktion ausgeführt, sondern sie wurden mit dem Rest der Jodide des ersten Versuchs vereint und einer wiederholten, sorgfältigen, fraktionierten Destillation unterworfen. Es gelang so, schliesslich zwei Hauptfraktionen zu isolieren, und zwar 6,2 g vom Siedep. 88—92°, was also in der Hauptsache Isopropyljodid (Siedep. 89,5°) sein musste, und 3,1 g vom Siedep. 97—101°, was dem Norm.-Propyljodid (Siedep. 102°) am nächsten kam. Demnach war also das Verhältnis der beiden Jodide 2:1. Dieser Wert konnte aber nicht Anspruch auf allzu grosse Genauigkeit erheben, denn die beiden Jodide enthielten, wie durch eine Prüfung mit der Pseudonitrolreaktion festgestellt wurde, stets Teile ihrer Isomeren. Nach langem Suchen nach anderen Methoden, die es gestatten würden, die beiden Propylalkohole auf noch vollkommenere Art und Weise zu trennen, bewährte sich die Ueberführung in

Phenylurethane,

also in Verbindungen vom Typus



Diese Ester der Phenylcarbaminsäure entstehen aus Alkoholen und Phenylisocyanat nach folgender Gleichung:



Demgemäss wurden zu ihrer Darstellung gleiche Moleküle Norm.- und Isopropylalkohol (je 1 g) und Phenylisocyanat (je 2 g), unter Kühlung mit Eis, gemischt, wobei in beiden Fällen keinerlei sichtbare Reaktion eintrat. Hierauf wurden die Flüssigkeiten bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach ca 6 Stunden war die Isoverbindung vollkommen zu weissen Kristallnadeln erstarrt, die charakteristischen Estergeruch ausströmten. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei 87°.

Die normale Verbindung war zwei Tage lang sich selbst überlassen worden und dann gleichfalls vollkommen erstarrt. Die weissen Nadeln zeigten nach dem Trocknen im Exsiccator sehr schwachen Estergeruch und schmolzen bei 50°.

Die beiden Urethane zeigten folgende Löslichkeitsverhältnisse:

	Normalpropylurethan:	Isopropylurethan:
1. Benzol:	löslich in der Kälte.	desgl.
2. Aether:	leicht löslich i. d. K.	desgl.
3. Abs. Alkohol:	„ „ „ „ „ fällt mit viel Wasser wieder aus.	ebenfalls leicht löslich, fällt aber schon mit wenig Wasser wieder aus.
4. Wasser:	unlöslich i. d. K., beim Erwärmen schmilzt es.	desgl.
5. Ligroin:	wenig löslich i. d. K. und Wärme.	desgl.
6. Eisessig:	löslich i. d. K.	desgl.
7. Essigester:	leicht löslich i. d. K.	desgl.
8. Chloroform:	etwas „ „ „ „	desgl.
9. Aceton:	leicht „ „ „ „ mit Wasser fallen ölige Tröpfchen, die sich allmählich wieder in Krystalle verwandeln.	desgl.

Irgendwelche Unterschiede in der Löslichkeit der beiden Isomeren konnten also nur im Verhalten gegenüber einem Gemisch von Alkohol und Wasser konstatiert werden. Genauere Versuche in dieser Richtung ergaben, dass je 1 g der

Urethane 4 ccm abs. Alkohols zu seiner Lösung bedarf. Das Norm.-Urethan fällt dann bei Zugabe von 3 ccm Wasser als Oel aus, das aber bald in die kristalline Form übergeht, das isomere bereits bei Zugabe von 1,5 ccm, und zwar sofort krystallinisch. Versuche, auf Grund dieser Verschiedenheit willkürliche Gemische der Beiden zu trennen, ergaben, dass folgendes Verfahren die günstigsten Ergebnisse liefert:

Man löst das Gemisch in der gerade nötigen Menge absoluten Alkohols und gibt dann unter stetem Schütteln solange tropfenweise destilliertes Wasser zu, bis die auftretende Trübung gerade bestehen bleibt. Dann lässt man bis zum nächsten Tag stehen, bis zu welcher Zeit fast nur das Isopropylurethan auskristallisiert. Durch Zugabe von Wasser zur Mutterlauge erhält man dann die normale Verbindung. Wiederholt man dieses Verfahren je mit den erhaltenen Kristallen und arbeitet auch die Mutterlaugen sorgfältig auf, so gelingt es, die beiden Urethane ohne wesentliche Verluste rein zu erhalten.

Nach dieser Methode wurden die bei einem dritten Versuch mit Normalpropylaminnitrit erhaltenen Alkohole in Urethane verwandelt und diese getrennt. Das erhaltene Isopropylurethan machte — im Einklang mit dem bei der Fraktionierung der Propyljodide erzielten Resultate — das Doppelte des Isomeren aus. Demnach entstehen also bei der Zersetzung des Normalpropylaminnitrits neben Propylen sowohl Norm.- als auch Isopropylalkohol, und zwar im Verhältnis 1 : 2.

2. Isopropylamin $CH_3 \cdot CHNH_2 \cdot CH_3$.

Darstellung des salzsauren Salzes.

Sie entsprach völlig dem zur Gewinnung des Norm.-Propylaminchlorhydrats angewandten Verfahren. Das Ammoniumisobutyrat unterschied sich dadurch von der entsprechenden norm. Verbindung, dass es beim Eindampfen nicht syrupös blieb, sondern rasch in trockene, weisse, feine Kristalle vom Schmelzpunkt 101° überging. Die Ausbeute an Isobutyramid, dessen tafelige Kristalle vom Schmelzpunkt 127° denen des Norm.-Butyramids glichen, betrug 78% der Theorie.

Die freie Aminbase wurde, um so grosse Flüssigkeitsmengen, wie sie bei der Gewinnung des salzsauren Norm.-Propylamins aufgetreten waren, zu vermeiden, nicht in verdünnte, sondern in konzentrierte Salzsäure, die von aussen mit Eis gekühlt wurde, überdestilliert. Dem gelblich verfärbten Chlorhydrat war auch diesmal viel Salmiak beigemischt, weshalb die Ausbeute an reinweissem Produkte vom Schmelzpunkt 154° sogar nur 31,3% betrug. Beim Umkristallisieren wurde die Beobachtung gemacht, dass das Salz sehr zerfliesslich war, wenn man es aus absolutem Alkohol gewann; löste man diese Kristalle aber in Wasser und erhitzte unter stetem Rühren auf dem Wasserbade zur Trockne, so hinterblieb ein viel weniger hygroskopisches, dem Salmiak ähnliches Produkt, das einen wesentlich schärferen Schmelzpunkt hatte. Das gleiche Verhalten zeigten auch andere salzsaure Amine.

Zersetzung des Nitrits.

Ausgangsmaterialien: 10 g salzsaures Isopropylamin, gelöst in 125 ccm Wasser und 7,5 g Natriumnitrit in 25 ccm. Die Zersetzung verlief wie bei der norm. Verbindung.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Die isolierten Bromide siedeten in ihrer Gesamtmenge von 138—141°, was dem Siedep. des Propylenbromids entsprach. Im Gegensatz zu den Beobachtungen V. Meyer's[14]), nach dem in diesem Falle Propylen „anscheinend in wesentlich geringerer Menge" entstehen soll, wurden diesmal 3,0 g Propylenbromid erhalten gegenüber nur 2,4 bezw. 2,5 g bei den Versuchen mit Norm.-Propylamin.

Die Alkohole.

Sie wurden wiederum durch Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure direkt in Jodide verwandelt. Bei der Rektifizierung zeigte sich, dass ein einheitliches Produkt vorlag: die Gesamtmenge von 5,9 g ging scharf bei 89° über, war also reines Isopropyljodid. Dass es völlig frei von seinem Isomeren war,

[14]) V. Meyer und Forster, B. 9, 543, Fussnote.

ging daraus hervor, dass die angestellte Pseudonitrolreaktion bei den ersten Tropfen zugesetzter Schwefelsäure sofort Blaufärbung hervorrief, während bekanntlich stets zuerst die Rotfärbung eintritt, sobald auch nur Spuren primärer Verbindungen beigemengt sind.

Die zurückgewonnene Menge salzsauren Isopropylamins betrug nur 0,53 g.

Ein zweiter Versuch bestätigte die Resultate des ersten: Isoliert wurden 3,1 g Propylenbromid; der Alkohol wurde diesmal rektifiziert und ging in seiner Gesamtausbeute von 2 g von 80,0 bis 80,5° über, war also reiner Isopropylalkohol.

Die wichtigsten Zersetzungsprodukte des salpetrigsauren Isopropylamins sind hiernach Propylen und Isopropylalkohol.

Butylamine $C_4H_9 \cdot NH_2$.

Darstellung der salzsauren Salze.

Da die Ausbeuten der Hofmann'schen Methode bei Darstellung der Propylamine nicht günstig gewesen waren, die Durchführung des Prozesses aber ausserdem viel Zeit gekostet hatte, wurden bei Darstellung der salzsauren Butylamine die freien Basen direkt von Kahlbaum bezogen und in das Chlorhydrat verwandelt. Ihre Siedepunkte waren zudem ein besseres Kriterium für die Reinheit der Verbindungen als die Schmelzpunkte der Chlorhydrate, die doch immer mehr oder weniger unscharf waren. Die freien Butylaminbasen waren stark ammoniakalisch riechende, an der Luft etwas rauchende, wasserhelle Flüssigkeiten. Das salzsaure Salz wurde in der Weise gewonnen, dass man die Base aus einem Tropftrichter in etwas mehr als die berechnete Menge gekühlter 20%iger Salzsäure unter Rühren einfliessen liess und das Reaktionsprodukt in der üblichen Weise, zunächst über freier Flamme und dann auf dem Wasserbade unter Rühren zur Trockne brachte. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser hinterblieben weisse, feine Nadeln.

1. Norm.-Butylamin: $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$.

Die freie Base siedete von 75—76°.

1. und 2. Versuch.

Ausgangsmaterialien: Je 10 g salzsaures Norm.-Butylamin, gelöst in 125 ccm Wasser, und je 6,3 g Natriumnitrit in 25 ccm.

Zersetzungstemperaturen:

	Oelbad:	Kolbeninhalt:
Beginn der Zersetzung:	80°	50°
Lebhafte Gasentwicklung und Auftreten der ersten flüssigen Destillate:	123°	97°
Weiterer Verlauf der Destillation:	123—140°	97—101°

Die Alkohole.

Die erhaltenen Alkohole (2,0 beziehungsw. 2,1 g) siedeten je von 98—112°, und zwar gingen die Hauptmengen zwischen 108—111° über; demnach handelte es sich also um Gemische. Zu ihrer Untersuchung wurden die Alkohole beider Versuche znsammengegeben und in üblicher Weise in die Jodide verwandelt. Diese siedeten von 119—123,5°, was mit den Angaben Linnemanns[15]) übereinstimmt. Trotz sorgfältigen Fraktionierens konnten höher siedende Teile nicht isoliert werden, woraus man schliessen musste, dass die Bildung des bei ca. 130° siedenden Norm.-Butyljodids (also auch des Norm.-Butylalkohols) — wenn überhaupt eingetreten — jedenfalls nur gering sein konnte. Die Hauptmenge musste also aus Isobutyljodid (Siedepunkt 120°) oder aus sekundärem Butyljodid (Siedep. 119—120°), bezw. aus einem Gemisch von beiden bestehen.

Die Pseudonitrolreaktion verlief folgendermassen: Zunächst trat schwache Rotfärbung ein (also war eine primäre Verbindung vorhanden), bei vorsichtiger weiterer Zugabe von Schwefelsäure schlug die Farbe aber in blaugrün um, und zugegebenes Chloroform sank intensiv blaugrün gefärbt zu Boden.

[15]) Linnemann, A. 162, 6.

Aus ihm wurden dann wieder die farblosen Pseudonitrolkristalle erhalten, die sich mit blauer Farbe lösten. Bedenkt man nun, dass bei stärkerem Vorhandensein von primären Verbindungen die Reaktion der Pseudonitrole meist überhaupt nicht eintritt[16]), so muss aus dem vorliegenden gegenteiligen Falle, wo die Blaufärbung gerade äusserst deutlich war, geschlossen werden, dass die sekundäre Verbindung die vorhandene primäre an Menge wesentlich übertraf. Bei der Zersetzung von salpetrigsaurem Norm.-Butylamin entsteht also in der Hauptsache sekundärer Butylalkohol; in kleinerer Menge werden auch primäre Alkohole gebildet.

Ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

An Bromiden wurden 3,3 bezw. 3,2 g erhalten. Bei der Rektifizierung zeigten sie wider Erwarten keinen einigermassen konstanten Siedepunkt, machten vielmehr den Eindruck von Gemischen. Daher wurden die beiden Mengen wieder zusammengegeben und sorgfältig fraktioniert. Dabei zeigte sich folgendes: Nach einem kleinen Vorlauf, der bis 156° überging, siedete die Hauptmenge von 157—159,6°; nur bei der Destillation des letzten Viertels ging das Thermometer bis auf 162°, aber nicht höher. Da Norm.-Butylenbromid (1,2 Dibrombutan) von 165,6 bis 166,0°, β-Butylenbromid (2,3 Dibrombutan) bei 158° und Isobutylenbromid (1,2 Dibrom-2-Methylpropan) bei nur 148—149° siedet, so musste man der Hauptmenge nach die Bromide als β-Butylenbromid ansprechen, was allerdings in direktem Widerspruch zu den Beobachtungen Viktor Meyers[17]) steht. Sagt er doch von dem von ihm isolierten Butylenbromid: »Seine Eigenschaften und Zusammensetzung beweisen, dass es Norm.-Butylenbromid CH_3-CH_2-CHBr-CH_2 Br (Siedep. 165—166°) war.«

Da ausserdem die primären Alkohole noch nicht identifiziert waren, wurde noch ein dritter Versuch, diesmal aber in grösseren Mengen, angesetzt.

---

[16]) V. Meyer und Forster, B. 9_1, 539, Fussnote.

[17]) V. Meyer, Barbieri und Forster, B. 10_1, 136.

3. Versuch.

Ausgangsmaterialien: 37 g Norm.-Butylaminchlorhydrat und 23,3 g Natriumnitrit, gelöst in insgesamt 225 ccm Wasser. Die Bromflaschen wurden je mit 15 g Brom beschickt.

Zersetzung und Destillation verliefen wie bei den vorhergehenden Versuchen, doch schwamm diesmal auf den wässerigen Alkoholen deutlich eine gelbliche Oelschicht. Da vermutet wurde, dass diese reichlich das von Meyer und Linnemann beobachtete Nitrosodibutylamin enthalten würde, wurde sie mittels Scheidetrichters und -bürette abgesondert und mit destilliertem Wasser zur Entfernung der etwa vorhandenen alkoholischen Bestandteile ausgeschüttelt. Dabei ging aber fast alles in Lösung, und es bestätigte sich wieder die stets beobachtete Tatsache, dass die Bildung von Nitrosoverbindungen bei der Anwendung von Natriumnitrit sehr gering ist.

Die Ausbeuten an Alkoholen und Bromiden waren diesmal wesentlich günstiger, da bei den grossen Mengen die infolge der mannigfachen Manipulationen unvermeidlichen Verluste relativ nicht so viel ausmachten.

Die Alkohole.

Erhalten wurden 8,6 g, die wiederum von 98—112° siedeten. Durch die bisherigen Untersuchungen war festgestellt worden, dass in ihnen hauptsächlich sekundärer Butylalkohol vorhanden war. Es handelte sich nun darum, die Natur der beigemischten primären Alkohole zu ergründen. Linnemann und V. Meyer hatten sich bei der Untersuchung ihrer Alkohole der Oxydation bedient, und insbesondere hat die von V. Meyer[18]) angewandte Methode, wonach durch Oxydation mit nur 1 Atom Sauerstoff aus dem sekundären Alkohol das Keton und aus dem primären die entsprechenden Aldehyde gebildet werden sollen, bei der Lektüre viel Bestechendes. Versuche ergaben aber, dass dieser Prozess durchaus nicht so glatt vor sich geht; vielmehr wird Methyläthylketon auch durch schwache Oxydations-

[18]) V. Meyer usw., B. 101, 133.

gemische bei längerem Kochen stets etwas angegriffen, und ein Teil des primär entstandenen Butyraldehyds geht stets in Buttersäure über, die mit nicht angegriffenen Alkoholen Ester bildet. Diese Esterbildung ist besonders dann stark, wenn man das Oxydationsgemisch in die gelösten Alkohole einfliessen lässt. Gibt man aber umgekehrt ein Gemisch von primärem und sekundärem Butylalkohol tropfenweise in ein siedendes Oxydationsgemisch, so geht die primäre Verbindung glatt in Buttersäure über; aus der sekundären entsteht Methyläthylketon, das nur teilweise in zwei Moleküle Essigsäure gespalten wird.

1.) $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \rightarrow CH_3 \cdot CH_2\ CH_2 \cdot C{<}^{O}_{H}$

Norm. Butylalkohol Norm. Butyraldelyd

$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot COOH,$

Norm. Buttersäure

bezw. $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot CH_2OH \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot C{<}^{O}_{H} \rightarrow \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}CH \cdot COOH$

Isobutylalkohol Isobutyraldehyd Isobuttersäure.

2.) $CH_3 \cdot CHOH\ CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CO \cdot C_2H_5$

Secund. Butylalkohol Methyläthylketon,

$CH_3 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3 \rightarrow 2\ CH_3 \cdot COOH$

Methyläthylketon Essigsäure.

Um die Spaltung des Methyläthylketons möglichst einzuschränken, wurde ein Oxydationsgemisch verwendet, das nur 2 Atomen Sauerstoff entsprach, und folgendermassen verfahren: 5 g des zu untersuchenden Alkoholgemisches wurden tropfenweise zu einem im Wasserbade erhitzten Gemisch von 12 g Natriumbichromat und 20 g Schwefelsäure (96%ig), gelöst in drei Teilen Wasser, das sich in einem mit langem Kühler versehenen Kölbchen befand, zugegeben und dann noch solange erhitzt, bis der Punkt, an dem die Hauptkondensation der im Kühler aufsteigenden Dämpfe stattfand, in dessen unterstem Teile lag und man annehmen konnte, dass die am leichtesten flüchtigen Körper umgewandelt waren. Das Reaktionsprodukt wurde der Wasserdampfdestillation unterworfen.

In diesem Destillate A, das stark nach Buttersäure roch, waren neben dieser und eventuell ihrer Isomeren noch Essig-

säure, Methyläthylketon und etwaige Teile von Butylestern zu erwarten. Um die indifferenten Körper zu isolieren, wurde mit feingepulvertem Calciumcarbonat neutralisiert und nochmals Wasserdampf durchgetrieben, bis sich beim Sättigen einer Probe mit Pottasche keine Oeltröpfchen mehr abschieden.

Dies Destillat B strömte Estergeruch aus, wurde zur Bindung des vermutlich darin enthaltenen Methyläthylketons mit einer starken Natriumbisulfitlösung versetzt und dann mit Aether extrahiert; nach dessen Verjagen hinterblieben ein paar Tröpfchen, die intensiv den charakteristischen, angenehmen Estergeruch besassen.

Um die Bisulfitlösung wieder zu spalten, wurde das Destillat B mit Pottasche übersättigt; durch nochmalige Wasserdampfdestillation erhielt man ein Destillat C, aus dem sich mit Pottasche eine Flüssigkeit abschied, die den Geruch des Methyläthylketons und den Siedepunkt 79—80° zeigte. (Methyläthylketon siedet nach Thorpe und Jones[19]) bei 80,6°.) Um sie einwandsfrei zu identifizieren, wurde sie in das von Scholtz[20]) und Dilthey[21]) genau untersuchte Methyläthylketonsemicarbazon übergeführt, das bei der Zugabe von Semicarbazid nach folgender Gleichung entsteht:

$$\begin{array}{lll} C_2H_5 \cdot C\,O \cdot CH_3 & & C_2H_5 \cdot C \cdot CH_3 \\ + \quad H_2 & N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 = & \| \\ & & N \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2 + H_2O \end{array}$$

Nach der Originalvorschrift von Thiele[22]) für die Darstellung der

Semicarbazone

wurde die dem zu untersuchenden Keton aequivalente Menge von salzsaurem Semicarbazid in wenig Wasser gelöst und mit der ihr entsprechenden Menge Kaliumacetat (zum Freimachen der Semicarbazidbase) und dem zu untersuchenden

---

[19]) Thorpe, Jones, Proc. chem. soc. 118, 4.
[20]) Scholtz, B. 29_1, 610.
[21]) Dilthey, B. 34_2, 2122.
[22]) Thiele, vergl. bei A. v. Baeyer, B. 27_2, 1918.

Keton, beide in möglichst wenig Wasser gelöst, versetzt. Die Flüssigkeit erstarrte sofort zu weissen, glänzenden Kristallen, die nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser scharf bei 137° schmolzen. (Scholtz gibt 135—136°, Dilthey 139° an.) Demnach war der untersuchte Körper also wirklich Methyläthylketon gewesen, was die schon früher nachgewiesene Entstehung von sekundärem Butylalkohol bestätigte.

Das Destillat A, das fettsaure Kalksalze enthalten musste, wurde von überschüssigem Calciumcarbonat befreit und bis zur Kristallabscheidung eingedampft. Beim Abkühlen gingen die Kristalle wieder in Lösung. Da das auf normalbuttersauren Kalk hinwies, wurde bis zur Trockne eingedampft und von den erhaltenen weissen, fettglänzenden Kristallen eine bei Zimmertemperatur gesättigte Lösung hergestellt, die in ein Rohr eingeschlossen wurde. Beim Eintauchen in heisses Wasser erstarrte sie sofort zu prächtigem, glänzenden Kristallbrei, der beim Abkühlen wieder völlig in Lösung ging. Dies Verhalten bestätigte eindeutig das Vorhandensein von normalbuttersaurem Kalk; da Norm.-Buttersäure aber nur durch Oxydation von Norm.-Butylalkohol entstanden sein konnte, so war auch dessen Entstehung bei der Zersetzung von salpetrigsaurem Norm.-Butylamin nachgewiesen.

Zur weiteren Untersuchung der Calciumsalze wurden sie in der gerade nötigen Menge kalten Wassers gelöst, die beim Erwärmen ausfallenden Kristalle heiss abgesaugt, das Filtrat wieder zur Trockne gedampft, wieder mit möglichst wenig kaltem Wasser aufgenommen, dann erwärmt, abfiltriert und so fort, bis die kalte Lösung beim Erwärmen nichts mehr abschied. Die Lösung konnte nun nur noch Spuren buttersaurer Salze, dagegen aber noch essigsauren Kalk aus gespaltenem Methyläthylketon enthalten. Sie wurde daher nochmals zur Trockne gedampft. Es hinterblieben feine, weisse Kristallnadeln, die, in Schwefelsäure gelöst, einen intensiven Geruch nach Essigsäure verbreiteten. Eine Calciumbestimmung ergab folgende Werte:

1) 0,1971 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0,0626 g CaO.

2) 0,2659 g Substanz hinterliessen 0,0844 g CaO.

Gefunden:		Berechnet für
I	II	$(CH_3 \cdot COO)_2 Ca + 1 H_2O$:
31,76 % CaO	31,74 %	31,82 % CaO.

Ein Teil des sekundären Butylalkohols war also doch bis zur Essigsäure oxydiert worden.

Nun handelte es sich noch darum, festzustellen, ob neben dem normalbuttersauren Kalk etwa auch isobuttersaurer Kalk vorhanden war. Die von V. Meyer[23]) dagegen angeführten Gründe sind nicht stichhaltig, denn er selbst hat später im Vereine mit R. Hutzler[24]) nach längerem wissenschaftlichen Streite mit Erlenmeyer sen.[25]) „die Richtigkeit der Annahme erwiesen, dass sich isobuttersaurer Kalk zum grossen Teile in der Wärme mit dem normalbuttersauren Kalk abscheidet.“ Dagegen geben die beiden Forscher im Verlaufe derselben Untersuchung eine Methode an, die es gestattet, selbst sehr geringe Mengen von Isobuttersäure neben Buttersäure nachzuweisen. Sie beruht auf der Beobachtung R. Meyers[26]), dass Isobuttersäure durch Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung in Oxyisobuttersäure übergeführt wird, die in charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkte 78,5° kristallisiert; Normalbuttersäure wird dagegen nahezu völlig in Kohlensäure, geringe Mengen flüchtiger Fettsäuren und Oxalsäure[27]) verwandelt. Man verfährt folgendermassen:

Das zu untersuchende Gemisch von Calciumbutyraten wird mit der 16½fachen Menge reiner, verdünnter Natronlauge (spez. Gewicht 1,25) verrieben und während 4 bis 5 Stunden mit etwas mehr als der theoretischsn Menge von Kaliumpermanganat in 4%iger Lösung, die allmählich in kleinen Mengen bis zur jeweiligen Entfärbung zugegeben wird, oxydiert. Die grüngefärbte Lösung wird dann durch

---

[23]) V. Meyer, B. 101, 134.
[24]) Derselbe und Hutzler, B. 303, 2523.
[25]) Erlenmeyer sen., A. 181, 126; B. 303, 2956.
[26]) Richard Meyer, A. 219, 240.
[27]) Berthelot, A. Suppl. 6, 184.

Erwärmen mit einigen Tropfen Alkohol entfärbt, ausgeschiedenes Mangansuperoxyd abfiltriert, mit verdünnter Schwefelsäure gerade neutralisiert und mit Zinksulfatlösung zur Abscheidung des schwerlöslichen, in charakteristischen, sechsseitigen Tafeln kristallisierenden oxyisobuttersauren Zinks[28]) eingedampft. Da sich hierbei gleichzeitig oxalsaures Zink mit abscheidet, werden die erhaltenen Kristalle in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Calciumcarbonat neutralisiert und der ausgefällte oxalsaure Kalk abfiltriert. Das Filtrat wird nochmals eingedampft nnd aus dem Rückstand die Oxyisobuttersäure wieder mit verdünnter Salzsäure freigemacht und dann mit Aether extrahiert und durch dessen Abdampfen gewonnen.

Wenn sich diese Methode auch zur quantitativen Bestimmung von Isobuttersäure neben Norm.-Buttersäure schon deshalb nicht eignet, weil, wie Erlenmeyer sen.[29]) hervorhebt, zu befürchten ist, dass durch die Neutralisation der salzsauren Lösung des Zinkniederschlags mit Calciumkarbonat nicht nur die Oxalsäure als Calciumsalz, sondern auch ein Teil der Oxyisobuttersäure als Zinksalz wieder ausgefällt wird, so erscheint sie doch für eine qualitative Prüfung darauf, ob überhaupt Isobuttersäure vorhanden ist, sehr brauchbar.

Die beim Erwärmen abgeschiedenen Calciumbutyrate wurden daher genau auf die geschilderte Art und Weise in alkalischer Lösung mit Permanganat oxydiert; nach Entfernung der Oxalsäure und Verdampfen des Aethers hinterblieb aber keine Spur von Kristallen der Oxyisobuttersäure, sondern lediglich ein minimaler, bräunlicher Anflug. Demnach waren Isobuttersäure und somit auch Isobutylalkohol in nachweisbarer Menge nicht entstanden. Die bei der Zersetzung von salpetrigsaurem Norm.-Butylamin gebildeten Alkohole sind also lediglich norm. primärer und sekundärer.

Die ungesättigten Kohlenwasserstoffe.

Die Bromide machten diesmal 16,2 g aus. Sie wurden wiederum einer sorgfältigen Fraktionierung unterworfen, die

[28]) Markownikoff, A. 153, 233.
[29]) Erlenmeyer sen., B. 30, 2960.

folgende Resultate ergab: Nach einem etwa $^1/_2$ g ausmachenden, bei ca. 100° übergehenden Vorlauf destillierte die Hauptmenge von 9 g von 154—162,2°. Der Rest von 5 g ging von 164—166° über, war also als das auch von V. Meyer beobachtete norm. Butylenbromid (1,2 Dibrombutan), Siedep. 165—166°, anzusehen Die Hauptmenge der Bromide musste aber auch nach diesem dritten Versuch, nach den Siedepunkten zu schliessen, aus dem von V. Meyer nicht erwähnten β-Butylenbromid (2,3 Dibrombutan), Siedep. 158°, bestehen. Bewiesen war das Auftreten von β-Butylenbromid, wenn die Ueberführung in Methyläthylketon gelang. Nach den Beobachtungen Eltekows[30]) erfolgt sie, unter intermediärer Bildung des entsprechenden Glykols, glatt beim Erhitzen mit Bleioxyd und Wasser:

$$CH_3 \cdot CH\,Br \cdot CH\,Br \cdot CH_3 + Pb\,O + H_2O$$
$$= Pb\,Br_2 + CH_3 \cdot CHOH \cdot CHOH\ CH_3 \rightarrow CH_3 \cdot CH{=}COH \cdot CH_3$$
$$\rightarrow CH_3 \cdot CH_2\ CO \cdot CH_3.$$

Daher wurde die von 154—162° übergegangene Fraktion gemäss den Angaben von Eltekow, bezw. von V. Meyer und Petrenko[31]) mit $1^1/_2$ Molekülen Bleioxyd und 15—20 Volumen Wasser im zugeschmolzenen Rohre 5—6 Stundeu auf 140—150° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich schwacher Druck; das Bleioxyd war in prachtvolle lange Nadeln von $Pb\,Br_2$ übergegangen. Der gesamte Rohrinhalt wurde in einen Kolben gegeben und der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, bis sich aus einer mit Pottasche übersättigten Probe des Destillats keine öligen Tropfen mehr abschieden. Während nun das erwartete Methyläthylketon ein spez. Gewicht von ca. 0,8 hat, und es demnach, soweit es etwa nicht gelöst gewesen wäre, auf dem Wasser hätte schwimmen müssen, hatten sich einige Oeltropfen abgeschieden, die schwerer als Wasser waren.

---

[30]) Eltekow, 10,219; B. 111, 989; Beilstein, „Hdb. d. org. Ch.", I, 174.

[31]) V. Meyer und Petrenko-Kritschenko, B. 25_2, 3309.

Sie wurden von den wässerigen Destillaten abgetrennt, in Aether gelöst und mit Chlorcalcium getrocknet. Eine qualitative Prüfung ergab, dass sie stark bromhaltig waren. Bei der Rektifizierung gingen nach dem Verjagen des Aethers zunächst 2 Tropfen bei ca. 80° über, die mit einer konzentrierten Natriumbisulfitlösung weisse Kristalle bildeten, sodass sie wohl mit Recht als in der unbekannten Flüssigkeit gelöste Teilchen Methyläthylketon angesehen wurden. Der Rest der Flüssigkeit ging von ca. 165—167° über, doch konnten diese Zahlen, da infolge der geringen Substanzmenge trotz Anwendung eines winzigen Fraktionskölbchens und Mikrobrenners eine Ueberhitzung zu befürchten war, nicht als einwandfrei angesehen werden. Daher wurde eine Siedepunktsbestimmung nach der von Siwoloboff[32]) angegebenen Methode ausgeführt, die scharf 165° ergab. Das ist der Siedepunkt des Norm.-Butylenbromids (1,2 Dibrombutan). Demnach war also in der nach Eltekow behandelten Fraktion auch eine kleine Menge von Norm.-Butylenbromid enthalten gewesen, die beim Erhitzen mit Bleioxyd nicht verändert wurde. (Sollte dies Verhalten der beiden Bromide vielleicht eine quantitative Trennung ermöglichen?)

Die wässerigen Destillate wurden mit Pottasche übersättigt, wobei sich eine Oelschicht abschied, die den charakteristischen, angenehmen Geruch des Methyläthylketons besass. Sie wurde abgetrennt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und siedete bis auf einen unwesentlichen Rückstand von 79—81°. Beim Versetzen mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliumacetat erstarrte die Flüssigkeit sofort zu weissen, glänzenden Kristallen. Das umkristallisierte Semicarbazon schmolz scharf bei 137°. Dadurch war der Beweis für die Entstehung des Methyläthylketons und somit auch des β-Butylenbromids geliefert.

An salzsaurer Base wurden bei diesem dritten Versuche mit Norm.-Butylamin 4,07 g zurückgewonnen.

Das Gesamtergebnis der Untersuchungen über Norm.-Butylamin war, dass bei der Zersetzung seines Nitrits norm.

---

[32]) Siwoloboff, B. 191, 795.

primärer und sekundärer Butylalkohol, sowie Norm.- und β-Butylenbromid, und zwar die sekundären Verbindungen in grösserer Menge, entstehen.

2. Sekundärbutylamin $CH_3 \cdot CH_2 \cdot CHNH_2 \cdot CH_3$.

Die freie Base siedete von 62—63°.

1. Versuch.

Ausgangsmaterialien: 30 g salzsaures Salz, 18,9 g Natriumnitrit und 225 ccm Wasser. Die Brom-Flaschen enthielten je 15 g Brom.

Zersetzungstemperaturen:

	Oelbad:	Kolbeninhalt:
Beginn der Zersetzung	75°	45°
Maximum der Zersetzung	115°	95°
Auftreten der ersten flüssigen Destillate	120°	97°
Weiterer Verlauf	120—140°	97—101°

Die Alkohole.

Sie siedeten in ihrer Gesamtausbeute von 7,1 g von 95—98°, was auf sekundären Butylalkohol (Siedepunkt 99°) hinwies. Norm.- und Isobutylalkohol (Siedep. 116, bezw. 106,6°) waren so gut wie ausgeschlossen; über geringe Beimengungen von ihnen musste die Pseudonitrolreaktion einwandfrei Klarheit schaffen können.

Die Alkohole wurden daher durch zehnstündiges Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 130° in Jodide verwandelt, die nach dem Trocknen mit Chlorcalcium scharf von 118—119° siedeten. Das entspricht genau dem sekundären Butyljodid. Die Prüfung mittels der Pseudonitrolreaktion ergab nicht die leiseste Rot-, dagegen intensivste Blaufärbung, sodass also keine nachweisbaren Spuren primärer Verbindungen, wie Norm.-Butyljodid oder Isobutyljodid, vorhanden sein konnten. Der untersuchte Alkohol war also reiner sekundärer Butylalkohol gewesen.

Die Bromide.

Die gegenüber den bisherigen Ausbeuten sehr grosse Menge von 18,8 g gab bei der Destillation zunächst einen kleinen, ca. 1 g ausmachenden Vorlauf, der bis 155° überging und nicht näher untersucht wurde. Der ganze übrige Teil ging von 157—160° über und war daher als β-Butylenbromid anzusehen Nachdem 10 g der Flüssigkeit mit Bleioxyd und Wasser erhitzt worden waren, wurde beim Durchtreiben von Wasserdämpfen durch das Reaktionsprodukt ein Destillat erhalten, das keine Spur von einem schweren Oel enthielt (vergl. die Untersuchung der Bromide bei dem 3. Versuch mit Norm.-Butylamin), vielmehr schied sich mit Pottasche lediglich eine Flüssigkeit ab, die leichter als Wasser war, und nach Geruch und Siedepunkt (79—80°), wie nach dem Schmelzpunkt des daraus gebildeten Semicarbazons (137°) als reines Methyläthylketon identifiziert wurde: es war also reines β-Butylenbromid vorhanden gewesen.

Bei der Zersetzung von salpetrigsaurem sekundären Butylamin wurden somit ausschliesslich sekundärer Butylalkohol und β-Butylen erhalten.

3. Tertiärbutylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CNH_2\cdot CH_3$.

Die von Kahlbaum bezogene Base siedete bei der Rektifizierung von 42—47°; da dieser Spielraum zu gross erschien, wurde nach sorgfältiger Fraktionierung nur der von 44,5—46° übergegangene Teil in das Chlorhydrat verwandelt. Dies schien noch hygroskopischer zu sein als die bisher dargestellten salzsauren Amine.

1. Versuch.

Ausgangsmaterialien: Vergl. den Versuch mit Sekundärbutylamin!

Die Zersetzung unterschied sich dadurch von den bisherigen, dass sie, wenn auch schwach, bereits während des Stehens bei Zimmertemperatur eintrat. Für den weiteren Verlauf galten folgende Zahlen:

	Oelbad:	Kolbeninhalt:
Lebhafte Gasentwicklung	von 70° an	von 65° an
Maximum der Gasentwicklung	110°	96°
Auftreten der ersten flüssigen Destillate	115°	97°
Weitere Destillation	115—140°	97—102°.

Die wässerig-alkoholischen Destillate brauchten zu ihrer Neutralisation wesentlich weniger Schwefelsäure als bisher nötig gewesen war. Demgemäss wurden auch nur 1,05 g salzsaures Tertiärbutylamin zurückgewonnen.

Die Alkohole.

Die Ausbeute war gegenüber dem Versuch mit Sekundärbutylamin mehr als die doppelte; nachdem die Alkohole über Nacht mit geschmolzener Pottasche in Berührung gewesen waren, wurden 14,7 g einer eigenartig, aber angenehm und rein riechenden Flüssigkeit vom Siedepunkt 79,2—80,5° erhalten. Es war also wahrscheinlich ein einheitlicher Körper gebildet worden. Beim Abkühlen erstarrte er bei + 8° zu farblosen Nadeln. Infolge dieses Verhaltens wurde er als Tertiärbutylalkohol (Trimethylcarbinol) angesehen, und zwar in der Hauptsache als das von Butlerow[33]) angegebene Hydrat 2 ($C_4H_{10}O$) + H_2O, (Siedepunkt 80°), dem aber Teile des wasserfreien Alkohols (infolge der Behandlung mit geschmolzener Pottasche) beigemengt waren. Da der von Butlerow eingeschlagene Weg zur völligen Entwässerung des Hydrats zu umständlich erschien, wurde versuchsweise ein Teil der Substanz mit der auf das Hydrat berechneten Menge Aetzbaryt 2 Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; beim Abkühlen erstarrte der Kolbeninhalt schon bei Zimmertemperatur vollständig. Infolgedessen wurde die Gesamtmenge des erhaltenen Alkohols in gleicher Weise behandelt und dann direkt aus dem verwendeten Kolben abdestilliert. Die erhaltenen 13,4 g gingen von 80,5—82,0° über und erstarrten in der Vorlage, der zur Fernhaltung von Wasser

[33]) Butlerow, A. 162, 229.

ein Chlorcalciumrohr vorgelegt war, zu prächtigen, langen, farblosen Nadeln. Da eine Schmelzpunktsbestimmung nach der üblichen Methode wegen der starken Hygroskopizität des Körpers nicht möglich war, wurde die Gesamtmenge in einen kleinen Fraktionskolben gebracht, in dessen Hals luftdicht ein bis auf den Boden reichendes Thermometer eingeführt war; ein dem Ansatzrohr vorgelegtes Chlorcalciumröhrchen verhinderte das Eindringen feuchter Luft. Beim Eintauchen in Wasser von 27° schmolz die an Phenol erinnernde Masse konstant bei 25°; durch Wasser von 24° war sie nicht zum Schmelzen zu bringen.

Nach diesen Eigenschaften war es wohl unzweifelhaft, dass der gebildete Alkohol reines Trimethylcarbinol war, ohne jede Spur eines Isomeren.

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

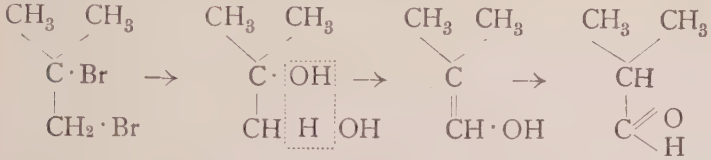
1) 0,1977 g Substanz lieferten 0,4683 g CO_2 u. 0,2416 g H_2O
2) 0,2034 „ „ „ 0,4817 „ „ u. 0,2489 „ „

		Kohlenstoff:	Wasserstoff:
Gefunden:	1)	64,60 %	13,58 %
	2)	64,59 %	13,60 %
Berechnet:		64,78 %	13,63 %

Die Bromide.

Entsprechend der grossen Ausbeute an Alkohol wurden verhältnismässig wenig Bromide erhalten, und zwar nur 8,0 g. Da durch Wasserabspaltung aus Trimethylcarbinol ohne direkte Sprengung der Kette lediglich Isobutylen $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C=CH_2$ entstehen kann, so war für die gewonnenen Bromide der Siedepunkt 148—149° zu erwarten. Eine Prüfung ergab aber, dass die letzten Anteile das Thermometer ganz wesentlich höher trieben. Durch sorgfältige, fraktionierte Destillation gelang es, 6,5 g vom Siedepunkt 147—150° zu isolieren, die wohl als Isobutylenbromid anzusehen waren; der Rest von 1,4 g trieb das Thermometer rasch bis 210° und ging weiter bis 220° über, gleichzeitig spaltete sich Bromwasserstoff ab, und die im Kölbchen zurückbleibenden Teilchen wurden schwarz

Zur bestimmten Identifizierung der als Isobutylenbromid angesehenen Fraktion wurde sie mit 15—20 Volumen Wasser 15—16 Stunden lang im Bombenrohr auf 150—160° erhitzt, wodurch nach den Angaben Linnemanns[34]) Isobutylenbromid in Isobutyraldehyd übergeführt werden soll:



Wenn auch bei den schlechten Ausbeuten dieser Umsetzung (es bleibt immer ein Teil des primär gebildeten Glykols unzersetzt!) und der geringen Menge zur Verfügung stehenden Ausgangsmaterials eine direkte Abscheidung des Aldehyds nicht zu hoffen gewesen und tatsächlich auch nicht möglich war, so zeigte doch das Destillat, das durch Durchtreiben von Wasserdampf durch das braungefärbte Reaktionsprodukt erhalten wurde, deutlich und einwandsfrei die bekannten Aldehydreaktionen. Da das in seinem Siedepunkt vom Isobutylenbromid am wenigsten verschiedene β-Butylenbromid (Siedep. 158°) unter den gleichen Umständen hätte Methyläthylketon geben müssen, von dem sich aber beim Sättigen des Destillats mit Pottasche keine Spur abschied, so war die untersuchte Fraktion als Isobutylenbromid ohne Beimengungen seiner Isomeren anzusehen.

In den hochsiedenden Teilen der Bromide musste nach dem Verhalten beim Destillieren (Abspalten von Bromwasserstoff und Schwärzung) ein nicht unzersetzt siedender, bromreicher Körper angenommen werden. Bedenkt man nun, dass Wislicenus und Hölz[35]) aus Brom und Brombutylen $CH_3 \cdot CH = CBr \cdot CH_3$ trotz starker Kühlung ein Tribrombutan von der Formel $CH_3 \cdot CHBr \cdot CBr_2 \cdot CH_3$ erhalten haben, so wäre es denkbar, dass in dem vorliegenden Falle aus Isobutylen und Brom ein Körper $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} > CBr \cdot CHBr_2$ entstanden war. Denn dieser zuerst von Norton und Williams[36]) aus

[34]) Linnemann, A. 162, 35 u. 36.

[35]) Wislicenus, Hölz A. 250, 237.

[36]) Norton und Williams, Am. 9, 89.

Isocrotylbromid und Brom erhaltene Körper siedet nach Caventou[37]) nicht unzersetzt bei 208—215°. Eine durch Behandlung mit alkoholischem Kali erzielte Überführung in Dibromisobutylen (Siedepunkt 154—155°) hätte darüber Aufschluss geben können, doch musste darauf aus Mangel an Substanz verzichtet werden. Dagegen wurde eine Brombestimmung nach der Methode von Liebig ausgeführt:

0,2576 g Substanz lieferten 0,2576 g $CaBr_2$

Berechnet für	$C_4H_8Br_2$:	74,07 % Brom
» »	$C_4H_7Br_3$:	81,36 % »
Gefunden:		80,00 % »

Der Bromgehalt übertraf also den für ein Dibrombutan berechneten Wert wesentlich und erreichte fast den der Tribrombutane. Im Einklang mit der Vermutung, dass der fragliche Körper ein bromsubstituiertes Isobutylenbromid war, stehen auch die Beobachtungen von Linnemann[38]), Meyer und Müller[39]) und Herzfelder[40]), die bei der Darstellung, bezw. dem Auftreten von Isobutylenbromid stets nebenbei höhersiedende Körper erhielten.

Als Zersetzungsprodukte des salpetrigsauren Tertiärbutylamins waren somit nur Trimethylcarbinol und Isobutylen entstanden.

4. Isobutylamin $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CH\cdot CH_2NH_2$.

Die Base siedete von 67,5—69°.

1. Versuch.

Ausgangsmaterialien: Vergleiche den Versuch mit Sekundärbutylamin!

Da bei diesem Versuche wiederum das Auftreten von Isobutylen zu erwarten war, wurde das zu seiner Absorption verwendete Brom nicht wie bisher mit Wasser überschichtet,

[37]) Caventou, A. 127, 93.
[38]) Linnemann A 162, 36.
[39]) Meyer und Müller, J. pr. 46 (1892), 184.
[40]) Herzfelder B. 622 1257.

sondern völlig in 5 Teilen Chloroform gelöst, das durch mehrfaches Ausschütteln mit destilliertem Wasser sorgfältig von darin enthaltenem Alkohol befreit worden war, in der Voraussetzung, dass so die Einwirkung des Broms gemildert und eine Substitution im Isobutylen vermieden werden würde.

Zersetzungstemperaturen:	Oelbad:	Kolbeninhalt:
Beginn der Zersetzung	70°	40°
Lebhafte Zersetzung	110°	80—90°
Auftreten der 1 flüssigen Destillate	115°	95°
Weitere Destillation	115—140°	95—102°.

Die Bromide.

Die Chloroformlösung wurde durch Auswaschen mit Sodalösung und destilliertem Wasser in üblicher Weise sorgfältig von freiem Brom befreit und mit Chlorcalcium getrocknet. Nachdem die Hauptmenge des Chloroforms durch Erhitzen auf dem Wasserbade abdestilliert war, hinterblieben 11,4 g einer öligen Flüssigkeit, die noch chloroformartig roch. Bei der Rektifizierung zeigte sich folgendes: Nach einem stark nach Chloroform riechenden Vorlauf, der bis 147° überging, siedete ein grosser Teil von 147—150°, dann stieg das Thermometer allmählich bis 158°, und fast der ganze Rest des Bromids ging nun bis 160° über. Nur die letzten Anteile trieben das Thermometer rasch bis ca. 220°, wobei wie beim Versuch mit Tertiärbutylamin Schwärzung und Abspaltung von Bromwasserstoff eintrat. Durch peinliche Fraktionierung gelang es, zwei Hauptfraktionen vom Siedepunkt 147—152° und von 155—161° zu isolieren. Das entsprach dem Iso- und dem β-Butylenbromid (Siedepunkt 148—149°, bezw. 158°). Dass aber durch Wasserabspaltung aus Isobutylalkohol oder Trimethylcarbinol, deren Entstehung in Analogie mit den bisherigen Resultaten vermutet werden musste, β-Butylenbromid gebildet worden sein sollte, war ohne Umlagerung nicht möglich und somit unwahrscheinlich. Daher wurde beschlossen, einen neuen Versuch mit viel grösseren Mengen auszuführen, um die Fraktionierung möglichst genau durchführen zu können.

Die Alkohole.

Sie gingen von 82—102° über, was insofern erstaunlich war, als der wenigstens als Beimengung erwartete Isobutylalkohol vermöge seines Siedepunktes von 106,6—106,8° das Thermometer wohl hätte höher treiben müssen. Daher wurde die Gesamtmenge von 11 g wieder sorgfältig fraktioniert: wie bei den Bromiden entstanden zwei Hauptfraktionen, u. zw. von 81—84° und von 95—103°. Das entsprach dem Trimethylcarbinol (Siedepunkt 82,94°) und dem sekundären Butylalkohol (Siedepunkt 99°). Danach wären also auch die den eventuell entstandenen Butylenen entsprechenden Alkohole gebildet worden!

2. Versuch.

Ausgangsmaterialien: 70 g salzsaures Isobutylamin, 44,1 g Natriumnitrit, 450 ccm Wasser. In den Bromflaschen befanden sich je 20 g Brom, die in 5 Teilen reinen Chloroforms gelöst waren.

Die Bromide.

Nach dem Abdestillieren des Chloroforms hinterblieben 28 g, die sich genau so verhielten wie bei dem ersten Versuch. Durch mehrfach wiederholte fraktionierte Destillation wurden zunächst fünf verschiedene Fraktionen erhalten:

I.	8,30 g	vom	Siedepunkt	65—147°
II.	5,71 „	„	„	147—153°
III.	1,50 „	„	„	153—156°
IV.	7,05 „	„	„	156—161°
V.	2,83 „	„	„	über 161 bis ca. 220°.

I. Fraktion: 65—147°.

Sie bestand im wesentlichen aus Chloroform, neben dem in Fraktion II enthaltenen Bromide. Trotz mehrerer Versuche gelang es aber nicht, aus ihr noch Teile zu isolieren, die höher als 147° siedeten.

II. Fraktion: 147—153°.

Nach den Siedepunkten war in ihr hauptsächlich Isobutylenbromid zu erwarten. Daher wurde die Substanz wiederum mit 15—20 Volumen Wasser 15—16 Stunden lang

im Bombenrohr auf 150—160° erhitzt, und durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf getrieben. Das Destillat zeigte lebhafte Aldehydreaktionen, der Isobutyraldehyd selbst konnte aber wiederum nicht direkt abgeschieden werden. Das ganze Verhalten war also völlig das gleiche, wie das des als Isobutylenbromid erkannten Bromids bei der Zersetzung des tertiären Butylamin-Nitrits. Demnach musste man wohl auch hier Isobutylenbromid annehmen.

III. Fraktion: 153—156°.

Sie liess sich durch Destillation nicht mehr zu Gunsten der Fraktionen II und IV zerlegen, bestand aber sicherlich aus einem Gemenge der in diesen enthaltenen Bromide. Infolge der geringen Menge von 1,5 g konnten keine Reaktionen damit angestellt werden.

IV. Fraktion: 156—161°.

Zur Feststellung, ob in dieser Fraktion wirklich β-Butylenbromid enthalten war, wurde sie in der mehrfach beschriebenen Weise mit Bleioxyd und Wasser erhitzt und durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf getrieben. Das Destillat schied beim Übersättigen mit Pottasche eine reichliche Menge eines Öls vom charakteristischen Geruch des Methyläthylketons ab, das von 79—80° siedete. Das daraus hergestellte Semicarbazon schmolz wieder scharf bei 137°:

Es war also wirklich Methyläthylketon und somit auch β-Butylenbromid vorhanden gewesen!

V. Fraktion, über 161 bis ca. 220°.

Dieser Teil entsprach völlig den bei der Zersetzung des salpetrigsauren Tertiärbutylamins erhaltenen hochsiedenden Teilen des Isobutylenbromids:

Er zersetzte sich teilweise unter Schwärzung und Abspaltung von Bromwasserstoff. Man musste daher annehmen, dass auch hier, trotzdem das Brom in Chloroformlösung angewendet worden war, nicht nur Addition, sondern auch Substitution von Brom eingetreten war.

Die Alkohole.

Die Gesamtmenge von 30 g siedete von 81—102°. Durch fraktionierte Destillation wurde sie in vier Teile zerlegt:

1. 17,2 g vom Siedepunkt 81—86°
2. 3,3 „ „ „ 86—95°
3. 4,8 „ „ „ 95—101°
4. 1,8 „ „ „ 101—104°.

1. und 2. Fraktion, von 81—86 und von 86—95°.

Um den in der ersten Fraktion voraussichtlich enthaltenen Tertiärbutylalkohol wasserfrei zu machen, wurde diese in der früher bewährten Weise zwei Stunden lang mit Ätzbaryt erhitzt. Jetzt siedete die Flüssigkeit von 82—86° und verdichtete sich in der mit Eiswasser gekühlten Vorlage zu prachtvollen langen Nadeln. Wies das nun auch ganz bestimmt auf Trimethylcarbinol hin, so lag der Schmelzpunkt doch noch zu tief, u. zw. bei zirka + 6°. Daher wurde nochmals mit Ätzbaryt erhitzt und von dem so erhaltenen Produkt nur das zwischen 82—83° übergehende auf seinen Schmelzpunkt geprüft. Er lag jetzt bei + 18°, was mit Rücksicht darauf, dass man Gemische bei geringer Differenz der Siedepunkte durch fraktionierte Destillation nie chemisch rein trennen kann, für den Nachweis des Trimethylcarbinols genügte.

Der von 83—86° übergegangene Teil wurde mit Fraktion 2, die sich nicht mehr zu Gunsten der Fraktionen 1 oder 3 hatte zerlegen lassen, vereint und ein Teil davon durch zehnstündiges Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure auf 130° in das Jodid verwandelt: Die Pseudonitrolreaktion zeigte durch intensivste Blaufärbung ausschliesslich eine sekundäre Verbindung an!

3. Fraktion: 95—101°.

Falls der in ihr enthaltene Alkohol wirklich sekundärer Butylalkohol war, musste er sich durch gemässigte Oxydation in Methyläthylketon überführen lassen. Daher wurde die Flüssigkeit analog dem Verfahren, das bei den aus Normal-

Butylamin gebildeten Alkoholen angewandt worden war, mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Natriumbichromat oxydiert, das aber nur auf ein Atom Sauerstoff berechnet war, um möglichst jede Spaltung des Ketons zu verhüten. Durch das grüngefärbte Reaktionsprodukt wurden Wasserdämpfe getrieben und das schwach sauer reagierende Destillat mit Pottasche zunächst neutralisiert und dann übersättigt. Es schied sich dabei eine angenehm riechende Ölschicht ab, die bei der Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff bei 77° siedete, also nur 3° unterhalb des Siedepunktes des Methyläthylketons. Die Substanz wurde dann mit salzsaurem Semicarbazid und Kaliacetat versetzt, und das erhaltene Semicarbazon zweimal aus heissem Wasser umkristallisiert. Es schmolz scharf bei 137,5°. Dadurch war nachgewiesen, dass der untersuchte Alkohol wirklich sekundärer Butylalkohol gewesen war.

4. Fraktion: 101—104°.

Da dieser Teil nur 1,8 g ausmachte, versprach eine Oxydation nicht viel Erfolg. Daher wurde in üblicher Weise das Jodid gebildet und dieses der Pseudonitrolreaktion unterworfen. Diesmal trat zunächst Rotfärbung ein, die aber bald verschwand und durch blau ersetzt wurde. Daraus folgte, dass in geringer Menge auch ein primärer Alkohol vorhanden war; nach Lage des Siedepunktes konnte das nur Isobutylalkohol (Siedepunkt 106,6—106,8°) sein, was auch dem Auftreten von Isobutylen entsprach.

An Zersetzungsprodukten des salpetrigsauren Isobutylamins waren somit erhalten worden: Isobutylen, β-Butylen, sekundärer, tertiärer und in geringer Menge Isobutylalkohol.

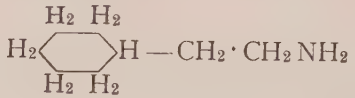
B. Nitrit eines gemischt fett-aromatischen Amins.

β-Phenyläthylamin $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 NH_2$.

Gegen die Möglichkeit einer den bisherigen Versuchen analog durchgeführten Zersetzung von salpetrigsaurem β-Phenyläthylamin sprach die Angabe Bambergers[41]), dass „dieses

[41]) Bamberger, A. 257, 19.

Salz, eine gut kristallisierende Verbindung, ohne Gefahr irgendwelcher Zersetzung aus kochendem Wasser umkristallisiert werden könnte". Andererseits erschien es schwer glaublich, dass die Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch den Phenylrest im Äthylamin plötzlich die leichte Zersetzlichkeit seines Nitrits aufheben sollte, da der primär-aliphatische Charakter des Amins ja völlig dabei gewahrt blieb. Wallach[42]) hatte zudem die Zersetzung des salpetrigsauren β-Cyklohexyläthylamins



leicht erreichen können und dabei die Produkte erhalten, die nach den bisher gemachten Beobachtungen zu erwarten waren. Daher wurde beschlossen, doch einen entsprechenden Versuch zu machen.

1. Versuch.

Darstellung des salzsauren Phenyläthylamins.

Das β-Phenyläthylamin ist sowohl von Ladenburg[43]) als auch von Bamberger [44]) durch Reduktion von Benzylcyanid mit Natrium und Alkohol dargestellt worden, doch finden sich bei beiden Forschern keine näheren Angaben. Daher wurden zwei verschiedene Methoden versucht, indem man einerseits das in absolutem Alkohol gelöste Cyanid zu Natrium zufliessen liess, andererseits das Natrium in die siedende alkoholische Lösung eintrug.

Versuch a).

120 g Natrium, in nussgrosse Stücke geschnitten, wurden in einen Dreiliterkolben gebracht, der mit einem sehr langen, schräggestellten Kühler und einem Tropftrichter versehen war. Aus diesem liess man rasch etwa 100 ccm einer Lösung von 50 g Benzylcyanid in 500 g frisch von Ätzkalk abdestilliertem, absoluten Alkohol zufliessen. Die anfangs

---

[42]) Wallach, A. 359, 311 ff.
[43]) Ladenburg, B. 19, 782.
[44]) Bamberger, A. 257, 19.

ausserordentlich lebhafte Reaktion liess bald nach und wurde durch weitere Zugabe der Cyanidlösung und nach deren Erschöpfung durch Zugabe von weiteren 700 g absoluten Alkohols etwa eine Stunde lang im Gange erhalten. Diese Methode hat den Vorteil, dass der zu hydrierende Körper sehr bald mit der Gesamtmenge Natrium in Berührung kommt und dass die Entwicklung von Wasserstoff so kräftig ist, dass sich der Kolbeninhalt stets in lebhaftester Bewegung befindet. Die auf diese Weise früher auf Veranlassung von Herrn Professor Lipp versuchte Darstellung von Tetrahydrochinolin hatte gute Ausbeuten gegeben (68% der Theorie).

Versuch b).

Eine Lösung von 50 g Benzylcyanid in 1200 g absolutem Alkohol, die sich in einem mit grossem, aufrechten Kühler versehenen Dreiliterkolben befand, wurde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt; dann wurde das Wasserbad entfernt und zu der Lösung allmählich im Verlaufe einer Stunde 120 g Natrium in nussgrossen Stücken zugegeben.

Die nach beiden Methoden erhaltenen, rötlich gefärbten Lösungen rochen merkwürdigerweise prachtvoll nach Teerosen und schieden beim Erkalten Nadeln von Natriumäthylat ab. Sie wurden mit ca. einem Liter Wasser verdünnt und so lange der Wasserdampfdestillation unterworfen, bis die Destillate nicht mehr alkalisch reagierten. Da das in jedem Falle länger als einen Tag dauerte und sich infolgedessen sehr grosse Mengen Destillate — die zur Bindung der Base in verdünnter Salzsäure aufgefangen worden waren — gebildet hatten, dürfte es praktischer sein, die Destillation mit gespanntem Wasserdampf vorzunehmen.

Die salzsauren Destillate wurden auf je einen halben Liter Flüssigkeit eingeengt, und die jetzt bräunlich gefärbten Lösungen mit Äther zur Entfernung von unverändertem Cyanid oder daraus durch Verseifung gebildeter Phenylessigsäure zweimal ausgeschüttelt und dann auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft. Im ersten Falle wurden 38,0 g leicht braun verfärbter Kristalle erhalten; der zweite Versuch

lieferte 34,5 g eines noch stärker gefärbten Produktes. Die Salze wurden zur Trennung von etwa entstandenem Salmiak mehrfach mit kaltem absoluten Alkohol extrahiert; der rein weisse Rückstand hatte aber durchaus nicht das Aussehen von Chlorammonium:

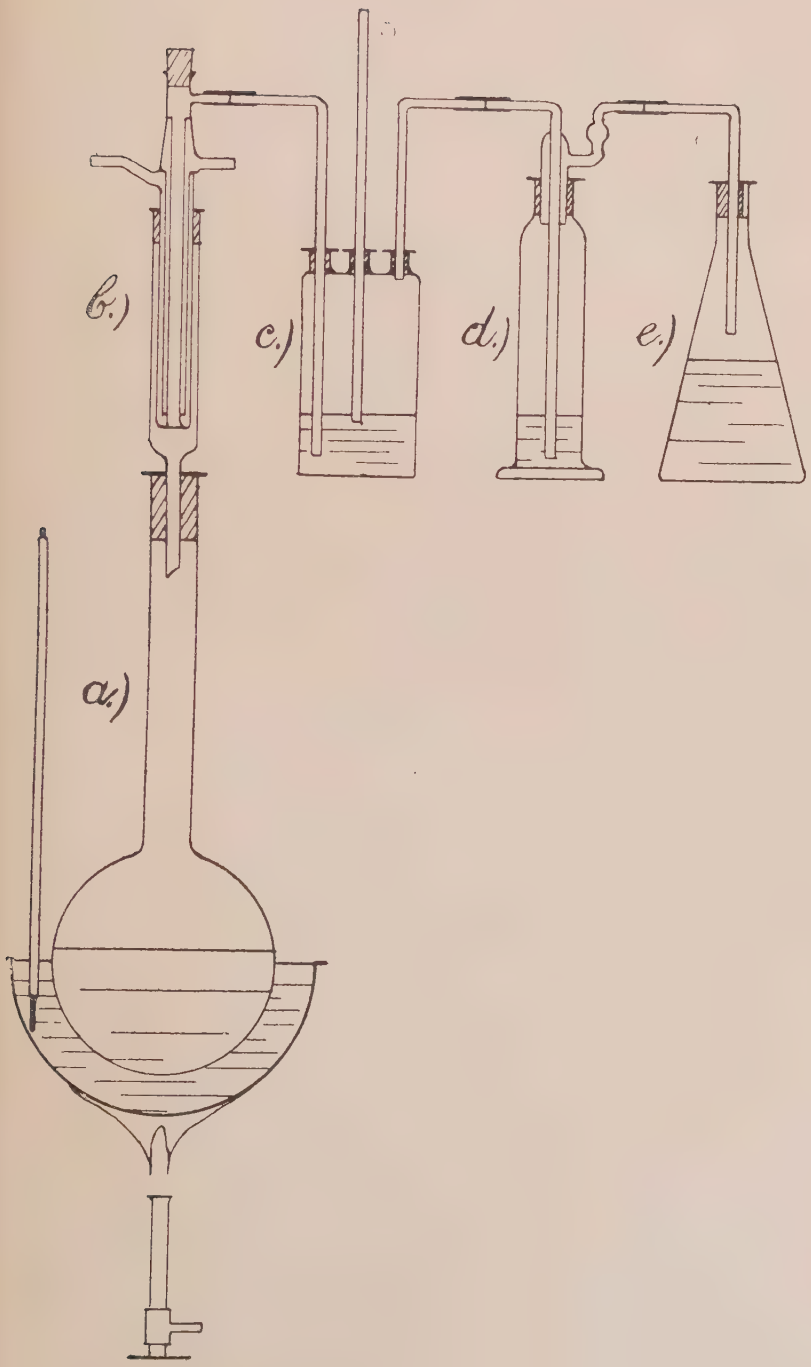
Er fühlte sich fettig an, gab beim Erhitzen auf dem Platinbleche weisse Nebel ab und verbrannte dann unter Verbreitung eines unangenehmen Geruchs; beim Versetzen mit Natronlauge schied sich ein Öl ab.

Der Rückstand wurde nun mit absolutem Alkohol gekocht, wobei sich bis auf sehr kleine Mengen alles löste; beim Einengen der Lösung schieden sich zwei verschiedene Körper ab, von denen der eine in langen, durchsichtigen, blättrigen, der andere in kurzen, spitzen, weissen Nadeln kristallisierte. Das Kristallgemisch wurde nochmals mit kaltem absoluten Alkohol digeriert, wobei jetzt die blättrige Substanz in Lösung ging; sie stellte sich als salzsaures Phenyläthylamin heraus. Von unlöslichem Produkt, das nicht näher untersucht werden konnte, hinterblieben im ersten Falle 2,3 g, im zweiten 2,5.

Die bräunlich verfärbten alkoholischen Lösungen wurden durch Kochen mit Tierkohle gereinigt und dann bis zur Kristallabscheidung eingeengt. Die Ausbeuten an reinem, in prächtig durchscheinenden, etwa 1 cm langen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkte 217° kristallisierten Phenyläthylamin-Chlorhydrat betrugen 34, bezw. 30 g, d. h. 50,5, bezw. 44,6 % der Theorie. Demnach dürfte dem 1. Verfahren der Vorzug zu geben sein.

Apparatur zur Zersetzung des salpetrigsauren Phenyläthylamins.

Mit Rücksicht auf die bisher erhaltenen Resultate und die bereits erwähnten von Wallach gemachten Beobachtungen war bei der Zersetzung von salpetrigsaurem β-Phenyläthylamin die Bildung des primären Phenyläthylalkohols $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$, des sekundären Methylphenylcarbinols $C_6H_5 \cdot CH\,OH \cdot CH_3$ und des den beiden entsprechenden ungesättigten Kohlenwasser-


b.)
c.)
d.)
e.)
a.)

stoffs, des Styrols $C_6H_5 \cdot CH = CH_2$ zu erwarten. Da zum Übertreiben dieser Alkohole infolge ihrer höheren Siedepunkte voraussichtlich auch höhere Temperaturen als bisher nötig gewesen wären, was aber vermieden werden sollte, beschloss man, auf die Destillation überhaupt zu verzichten und die bei der Zersetzung entstehenden Dämpfe in kondensiertem Zustande wieder in das Zersetzungsgefäss zurückzuführen. Da Styrol gleichfalls eine Flüssigkeit ist, konnte an gasförmigen Produkten nur Stickstoff entweichen; der Vorsicht halber wurde aber das austretende Gas doch durch eine Flasche mit Brom hindurchgeleitet. Die Apparatur war demgemäss die folgende:

Als Zersetzungsgefäss diente ein Viertelliterkolben *a)*, der wieder durch ein Ölbad erwärmt werden konnte. Er war mit einem aufrechten Waltherkühler *b)* versehen, an dessen Gasableitungsrohr eine dreihalsige Sicherheitswaschflasche *c)* angeschlossen war, die ihrerseits mit einer Bromflasche *d)* in Verbindung stand. Austretende Bromdämpfe wurden wie üblich durch eine vorgelegte Flasche *e)* mit Natronlauge absorbiert.

Die Zersetzung.

Ausgangsmaterialien: 16 g salzsaures Phenyläthylamin, gelöst in 100 ccm Wasser, und 7 g Natriumnitrit in 30 ccm Wasser.

Die Temperatur wurde diesmal nur im Ölbad gemessen:

Bei 75° begann die Zersetzung und wurde bei 110° sehr lebhaft; bei 118° kondensierten sich die ersten Tropfen. Allmählich wurde dann weiter bis auf 135° erhitzt und diese Temperatur sechs Stunden lang, entsprechend der Dauer der früheren Versuche, eingehalten, wiewohl bereits nach zwei Stunden jede Gasentwicklung aufgehört hatte.

Die Untersuchung der Reaktionsprodukte nach beendetem Versuche ergab folgende Resultate:

Die Bromflasche enthielt, wie erwartet, keine Spur von Bromid.

Der Inhalt des Zersetzungskolbens, der einen eigentümlichen, aber nicht unangenehmen Geruch verbreitete, wurde

nach dem Abkühlen dreimal mit alkoholfreiem Äther ausgeschüttelt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung verschwand rasch der anhaftende Äthergeruch, und die Flüssigkeit war völlig geruchlos. Als man aber, um völlig zur Trockne zu dampfen, die offene Flamme mit dem Wasserbade vertauschte, verbreitete der Rest der Flüssigkeit intensivsten Styrolgeruch. Demnach konnte das salpetrigsaure Phenyläthylamin vorher noch nicht völlig zersetzt worden sein, wenn auch der Beginn der Zersetzung viel leichter eingetreten war, als Bamberger angenommen hat.

Aus der ätherischen Lösung wurden nach Abdestillieren des Äthers 5 g eines rötlichbraunen Öls isoliert. Bei der Rektifizierung stieg das Thermometer sofort auf 208°, sodass Styrol (Siedepunkt 146°) nicht vorhanden sein konnte. Von 208° an destillierte dann eine farblose, angenehm aromatisch riechende Flüssigkeit. Als das Thermometer aber allmählich auf 224° gestiegen war, entwichen plötzlich Ammoniakdämpfe. Die Destillation wurde daher sofort abgebrochen; der im Kölbchen hinterbliebene Teil erstarrte beim Erkalten völlig zu einer rotbraunen Kristallmasse. Durch Auswaschen mit Benzol konnten die färbenden Substanzen entfernt werden, und es hinterblieb ein weisses Kristallpulver, das bei 265° schmolz.

Eine qualitative Prüfung ergab folgende Resultate:

Auf dem Platinbleche erhitzt, gab der Körper weisse Nebel ab und verbrannte dann mit helleuchtender Flamme.

Da infolgedessen vermutet wurde, dass der Körper eine Base sei, wurde er in verdünnte Salzsäure eingetragen: Er löste sich erst beim Erwärmen, dann aber sehr leicht; beim Abkühlen der Lösung fiel er in Form schöner, weisslich durchsichtiger Kristallblättchen wieder aus, die, wie vorher, bei 265° schmolzen.

In wenig kaltem Wasser war der Körper nicht völlig löslich; beim Erwärmen einer Suspension in Wasser schmolz er zu einem auf dem Wasser schwimmenden Öle. Bei Zugabe von mehr Wasser löste er sich aber bereits in der Kälte.

Auf Zusatz von Silbernitrat zu der wässerigen Lösung fiel eine voluminöse, weisse Verbindung, die sich als Chlorsilber herausstellte. Die Anwesenheit von Salzsäure wurde auch dadurch nachgewiesen, dass bei der Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu der festen Substanz unter Aufbrausen stechend riechende Dämpfe entwichen, die mit Ammoniak weisse Nebel bildeten; schliesslich ergab die bekannte Beilstein'sche Probe auf Halogene prachtvoll grüne Flammenfärbung.

Mittels der Berlinerblau-Reaktion wurde nachgewiesen, dass der Körper stickstoffhaltig war.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung mit Natronlauge schied sich ein Öl ab, das aminartig roch.

Alle diese Reaktionen legten die Vermutung nahe, dass es sich hier um das salzsaure Salz einer Base handelte, und nach Lage des Schmelzpunktes war dies vermutlich das salzsaure Diphenyläthylamin[15]). Diese Verbindung musste sich als salzsaure Imidbase in eine Nitrosoverbindung überführen lassen; eine Probe wurde daher in Wasser gelöst und mit einigen Tropfen einer wässerigen Lösung von Natriumnitrit und einem Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt; die abgeschiedenen Öltropfen wurden durch Ausäthern isoliert und der schon früher näher beschriebenen Liebermannschen Nitrosoreaktion (vergleiche Fussnote 8) unterworfen: Sowohl Rot- als Blaugrünfärbung wurden deutlich erhalten!

Um jeden Zweifel über die Natur des Körpers zu beseitigen, wurde eine quantitative Bestimmung der Salzsäure vorgenommen:

1. 0,0956 g Substanz lieferten 0,0529 g Ag Cl
2. 0,1537 » » » 0,0850 » » »

Berechnet für $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2)_2 NH \cdot HCl$ 13,57 % Chlor

Gefunden: 1. 13,70 » »
2. 13,69 » »

Der unbekannte Körper war also tatsächlich salzsaures Diphenyläthylamin gewesen; die Entstehung dieses Körpers war aber zunächst völlig rätselhaft.

[15]) Fileti und Piccini, B. 12_1, 1308.

Die Alkohole.

Das farblose von 208—224° übergegangene Destillat im Gewichte von 2 g enthielt vermutlich Phenyläthylalkohol (Siedepunkt 219°), während die Anwesenheit von Methylphenylcarbinol (Siedepunkt 203,6°) nicht wahrscheinlich war. Da für beide Alkohole die Phenylurethane genau untersucht worden sind,[46]) und diese sich durch ihre Schmelzpunkte (79—80, bezw. 94°) deutlich unterscheiden, wurde das Destillat mit 2 g Phenylisocyanat versetzt. Es trat starke Erwärmung ein, und die Flüssigkeit erstarrte bald zu einem festen Kristallkuchen, der mehrmals mit Ligroin ausgewaschen wurde. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hinterblieben reinweisse, feine, glänzende Kristallnadeln, die scharf bei 80° schmolzen. Eine Elementaranalyse ergab folgende Werte:

1. 0,1828 g Subst. lieferten 0,5000 g CO_2 u. 0,1037 g H_2O
2. 0,1425 » » » 0,3899 » » » 0,0808 » »

		Kohlenstoff	Wasserstoff
Gefunden:	1.	74,60 %	6,31 %
	2.	74,62 %	6,30 %
Berechnet:		74,66 %	6,26 %.

Der gebildete Alkohol war also Phenyläthylalkohol — ohne Beimengung seines Isomeren — gewesen!

2. Versuch.

Darstellung des salzsauren Phenyläthylamins.

Diesmal wurde die freie Base direkt von Kahlbaum bezogen; sie war ein farbloses, aminartig riechendes Öl, das in Übereinstimmung mit den Angaben A. W. Hofmann's[47]) von 197—198° siedete.

Aus der Base wurde in üblicher Weise das Chlorhydrat gebildet: Es unterschied sich äusserlich durch nichts von den

[46]) Walbaum, B. 33_2 2300.
Klages und Allendorf, B. 31_1 1003.
[47]) A. W. Hofmann, B. 18_2 2740.

salzsauren Butylaminen, nur schien es weniger hygroskopisch zu sein. Aus Alkohol kristallisierte es in den prächtigen breiten Nadeln, wie beim ersten Versuch beobachtet, vom Schmelzpunkt 217°.

Die Zersetzung.

Ausgangsmaterialien: 30 g salzsaures Phenyläthylamin, 13,5 g Natriumnitrit und 250 ccm Wasser.

Zersetzungstemperaturen:	Ölbad	Kolbeninhalt
Auftreten der ersten Blasen	75°	50°
Lebhafte Zersetzung	115°	85—90°
Kondensation der ersten Tropfen im Rückflusskühler	125°	97°
Weitere Erhitzung	130—140°	102—104°.

Im ganzen wurde neun Stunden lang erhitzt, um die Zersetzung möglichst vollständig durchzuführen. Es war dann nicht die geringste Gasentwicklung mehr zu beobachten. Das Reaktionsprodukt war eine gelblich gefärbte wässerige Flüssigkeit neben bräunlichen Öltropfen, die teils auf dem Wasser schwammen, teils sich am Boden des Zersetzungskolbens ansammelten.

In der Erwägung, dass Styrol — wenn es doch vielleicht gebildet sein sollte — sehr leicht mit Wasserdämpfen flüchtig ist, wurden von dem gesamten Reaktionsprodukte ca. 10 ccm abdestilliert, und wirklich schwammen teils auf dem farblosen wässerigen Destillate einige Öltropfen, teils hatten sich solche am Boden des Auffanggefässes angesammelt. Beim Ausschütteln mit wenig Äther wurden sie von diesem aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde sodann mit Chlorcalcium getrocknet und mit Eis gekühlt. Aus einer kleinen Pipette wurden dann einige Tröpfchen Brom zugegeben: Aber weder trat hierbei die geringste Entfärbung des Broms ein, noch hinterblieb nach Verjagen des Äthers das kristallisierte Dibromäthylbenzol $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, wie dies bei Anwesenheit von Styrol nach den Angaben von Zincke[48]) hätte der Fall sein müssen.

[48]) Zincke, A. 216, 288.

Der im Zersetzungsgefäss zurückgebliebene Teil des Zersetzungsproduktes wurde mehrfach mit peinlich von jedem Alkohol befreitem Äther extrahiert, wobei die bräunlichen Öltropfen sämtlich in Lösung gingen. Diese ätherische Lösung, die kurz mit A bezeichnet sei, wurde mit geschmolzener Pottasche getrocknet.

Da sich beim Eindampfen der beim ersten Versuch in analoger Weise zurückgebliebenen wässerigen Lösung Styrolgeruch bemerkbar gemacht hatte, und man infolgedessen zu dem Schluss gekommen war, dass die Zersetzung des salpetrigsauren Phenyläthylamins nicht nur von der Temperatur, sondern auch von der Konzentration abhängig sei, wurde die wässerige Lösung aus dem Ölbad bei 140° destilliert, und tatsächlich enthielten die wässerigen Destillate eine reichliche Menge schwach gelblich gefärbten Öls, das teils leichter, teils schwerer als Wasser war. Es wurde wiederum von reinem Äther aufgenommen (Lösung B).

Im Zersetzungskolben hinterblieb nach der Destillation neben weisslichen Kristallen von anorganischem Habitus wieder ein bräunliches Öl, das gleichfalls durch Äther abgetrennt wurde (Lösung C).

Untersuchung der verschiedenen ätherischen Lösungen.

Lösung A.

Nachdem der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert war, hinterblieben 7,6 g eines rötlichbraunen Öls — genau wie beim ersten Versuch. Bei der Rektifizierung gingen wiederum die ersten Tropfen bei 208° über, dann stieg das Thermometer allmählich auf zirka 217°, verweilte dort eine Weile und ging dann höher. Bei 240° traten plötzlich wieder Ammoniakdämpfe auf; nach Abbruch der Destillation und Abkühlen des Destillierkölbchens war dessen Inhalt aber nicht erstarrt, sondern nur sehr viscös geworden. Beim Versetzen einer Probe mit Benzol ging die Hauptmenge des Öls in Lösung, daneben hinterblieben aber wieder feine Kristallnadeln, die genau die Reaktionen wie beim ersten Versuch zeigten.

Genau so war das Verhalten gegenüber reinem Äther.

Es wurde nun mit einer Probe des Kristallrückstandes der Versuch gemacht, ob sie etwa unter gleichzeitiger Zugabe von einer kleinen Menge des abdestillierten Produktes — das Phenyläthylalkohol enthalten musste — wieder in Äther löslich sei (ich hatte mir — so unwahrscheinlich das auch war — zunächst auf diese Weise zu erklären gesucht, dass salzsaures Diphenyläthylamin in einer ätherischen Lösung enthalten gewesen sein konnte). Die Kristalle lösten sich aber nicht, und dadurch war nachgewiesen, dass sie gar nicht von vornherein in der ätherischen Lösung A enthalten gewesen sein konnten, sondern sich erst sekundär bei der Destillation des bräunlichen Öls gebildet haben mussten.

Der gesamte viscöse Inhalt des Destillierkölbchens wurde nun mit Äther digeriert und so von gebildetem salzsauren Diphenyläthylamin befreit (ätherische Lösung A_1).

Lösung B.

Die aus ihr isolierte, wieder rötlichbraun gefärbte Ölmenge betrug 8,25 g. Bei dem Versuch, die Masse zu destillieren, machte sich heftiges Stossen bemerkbar; bereits bei 140° traten Ammoniakdämpfe auf, und der erste übergehende Tropfen erstarrte im Kühler zu gelblichen Kristallen. Der ganze Kolbeninhalt wurde dann gleichfalls fest, und aus der bräunlichen Masse konnte mit Äther (ätherische Lösung B_1) eine reichliche Menge (2 g) feiner, weisser, perlmutterglänzender Kristallblättchen isoliert werden. Sie zeigten qualitativ völlig die Reaktionen des Diphenyläthylaminchlorhydrats, der Schmelzpunkt aber war unscharf (ca. 230°). Nach dem Umkristallisieren aus heissem Wasser unter Zusatz einer Spur Salzsäure schmolz der Körper scharf bei 265°.

Es war also auch hier wieder dieselbe salzsaure Imidbase gebildet worden.

Lösung C

Diese Lösung wurde nicht destilliert, um das Eintreten sekundärer Reaktionen zu vermeiden, und erst später untersucht.

Die Alkohole.

Aus der Lösung A war ein schwach gelblich verfärbtes Destillat erhalten worden, das von 208—240° übergegangen war. Es wurde nochmals destilliert, und zwar, da sich wieder sehr starkes Stossen geltend machte, durch Erhitzung mittels eines Babo'schen Luftbades. Bei weitem die Hauptmenge (4 g) ging jetzt als farbloses Öl von 212—220° über Auf Zugabe von 4 g Phenylisocyanat verfärbte sich die Flüssigkeit unter Erwärmung etwas nach rotbraun und war nach drei Stunden erstarrt; die Masse wurde abgepresst, mit Ligroin gewaschen und aus 96 %igem heissen Alkohol umkristallisiert. Das in sehr schönen, glänzend weissen Kristallen erhaltene Urethan (6,4 g) schmolz wiederum scharf bei 80°.

Es war also nur normaler Phenyläthylalkohol gebildet worden.

Versuche, die Entstehung des salzsauren Diphenyläthylamins aufzuklären.

Wenn man zunächst von der Schwierigkeit absah, die die Erklärung bot, wie ein salzsaures Salz in die ätherischen Lösungen A und B gelangt sein sollte, war für die Bildung des salzsauren Diphenyläthylamins die naheliegendste Annahme die, dass es beim Erhitzen von salzsaurem Phenyläthylamin entstanden war. Denn Fileti und Piccini[49]) geben an, dass dieser Körper beim Erhitzen sich in folgender Weise umsetzt:

$$2\,(C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2NH_2\cdot HCl) = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2 \end{matrix}\!>\!NH\cdot HCl + NH_4Cl.$$

Das Auftreten freier Phenyläthylaminbase war nach den Beobachtungen bei den bisher untersuchten Aminen sehr wahrscheinlich; sie war auch in Äther löslich und konnte so in die Lösungen A und B hereingeraten sein. (In Übereinstim-

[49]) Fileti und Piccini, B. 12, 1308.

mung mit dieser Annahme stand, dass sich aus der Lösung C, die noch unverändert war und stark alkalisch reagierte, durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure und Reinigung der so erhaltenen braungefärbten Lösungen — durch Freimachen der Base und Übertreiben in verdünnte Salzsäure — ein salzsaures Amin isolieren liess, das scharf bei 217° schmolz und somit als salzsaures Phenyläthylamin anzusehen war).

Aber salzsaures Phenyläthylamin war genau so wenig in Äther löslich wie die salzsaure Imidbase und konnte daher — wenn die vorausgegangenen Betrachtungen richtig waren — gleichfalls erst sekundär beim Erhitzen der bewussten Öle entstanden sein.

Das Chlor der Salzsäure musste demnach von einem Körper in den Äther hereingebracht sein, der es substituiert enthielt und der somit als Chlorderivat in Äther löslich war. Gleichzeitig musste dieser Körper die Eigenschaft haben, dieses Chlor samt einem Wasserstoffatom leicht als Salzsäure abgeben zu können.

Alle diese Forderungen würde ein Körper erfüllt haben, der durch Addition von Salzsäure an Styrol entstanden sein konnte, das 1-Chlor-1-Phenyläthan (Chloräthylbenzol) $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$. Schramm[50]) hat diesen Körper direkt auf diese Weise dargestellt und gibt an, dass er bei 194° unter geringer Zersetzung siede. Nun wäre es aber leicht denkbar, dass diese Zersetzung (Abspaltung von Salzsäure) bei Gegenwart einer starken Base, wie Phenyläthylamin, viel leichter erfolgt.

Die Annahme des Chloräthylbenzols als Zwischenprodukt würde auch erklärt haben, warum es bisher nie gelungen war, als Zersetzungsprodukt von salpetrigsaurem Phenyläthylamin Styrol chemisch nachzuweisen, während sein Geruch mehrfach festgestellt worden war.

Man hätte sich demnach die Entstehung des salzsauren Imids etwa nach folgendem Schema zu denken:

---

[50]) Schramm, B. 26, 1706.

1. $C_6H_5 \cdot CH \boxed{H} \cdot CH_2 \boxed{OH} = H_2O + C_6H_5 \cdot CH = CH_2$

norm. Phenyläthylalkohol Styrol.

2. $C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + HCl = C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3$

Styrol Chloräthylbenzol

3. $C_6H_5 \cdot CHCl \cdot CH_3 + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2$

Chloräthylbenzol Phenyläthylamin

$= C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl + C_6H_5 \cdot CH = CH_2$

salzsaures Phenyläthylamin Styrol.

4. Styrol → Metastyrol.

5. $2\,(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl)$

salzsaures Phenyläthylamin

$= \begin{matrix} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \end{matrix} > NH \cdot HCl + NH_4Cl$

salzsaures Diphenyläthylamin.

Durch Einwirkung von Salmiak auf überschüsssiges freies Phenyläthylamin würde dann auch freies Ammoniak gebildet worden und somit auch dessen Auftreten erklärt worden sein.

6. $NH_4Cl + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 = NH_3$

$+ C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2NH_2 \cdot HCl.$

Da bei der Entstehung der Imidbase nie Styrol beobachtet worden war, hatte man die Annahme 4) machen müssen, dass es sich unter den obwaltenden Umständen polymerisierte. Das würde auch erklärt haben, weshalb die Öle nach dem Erhitzen stets so viscös wurden. Das entstandene Metastyrol musste aber noch vorhanden u. zw. in den ätherischen Lösungen A_1 und B_1 enthalten sein. Durch Destillation von Metastyrol entsteht aber wieder Styrol, und dessen Nachweis war somit ein Kriterium für die Haltbarkeit der obigen Hypothesen.

Die Lösungen A_1 und B_1 wurden daher vereint und nach Verjagen des Äthers destilliert, wobei ein farbloses Öl von 130—160° überging. Es wurde nochmals destilliert und hierbei eine von 143—150° übergegangene Fraktion im Gewichte von 1 g gesondert aufgefangen. Sie roch charakteristisch nach Styrol und löste sich leicht in Äther. Bei Zugabe von einem Tröpfchen Brom zu der mit Eis gekühlten Lösung trat augen-

blicklich Entfärbung ein, und bei weiterer Zugabe fielen weisse Kriställchen aus, die nach dem Verjagen des Äthers und Umkristallisieren aus 80%igem Alkohol scharf bei 74° schmolzen — in Übereinstimmung mit den Angaben Zinckes[51]) für das 1-Phenyl-1-2-Dibromäthan $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$.

Das Auftreten von Styrol war somit nachgewiesen.

Nun durfte aber nicht ausser Acht gelassen werden, dass Styrol, bezw. Metastyrol eventuell auch auf folgende Weise entstanden sein konnte:

$$\underset{\text{salzsaures Phenyläthylamin}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 NH_2 \ HCl} = C_6H_5 \cdot CH = CH_2 + NH_4Cl$$

Styrol.

Denn Fileti und Piccini (s. o) haben zum Teil auch eine derartige Zersetzung des salzsauren Phenyläthylamins beobachtet — allerdings bei wesentlich höherer Temperatur!

Daher wurden noch Versuche gemacht, das als Überträger der Salzsäure vermutete Chloräthylbenzol nachzuweisen. Man hatte gehofft, diesen Körper noch in der unzersetzten Lösung C vorzufinden, aus der bisher nur die basischen Bestandteile entfernt worden waren. Der Äther wurde daher verjagt und das zurückgebliebene braune Öl der Wasserdampfdestillation unterworfen. Es ging ein farbloses Öl über, das schwerer wie Wasser war und einen eigenartigen Geruch besass, der merkwürdigerweise an ω-Chlorstyrol $C_6H_5 \cdot CH = CHCl$ erinnerte. Für diesen Körper — so unwahrscheinlich seine Entstehung auch war — sprach auch zunächst eine Siedepunktsbestimmung nach Siwoloboff, die 202° ergab, d. h. näher dem Siedepunkt des ω-Chlorstyrols (199°), als dem des Chloräthylbenzols (nach Schramm bei 194°). Dass in Wirklichkeit aber kein Chlorstyrol vorlag, ergab sich daraus, dass eine ätherische Lösung des Körpers zugetropftes Brom nicht zu entfärben vermochte und eine alkoholische mit Bayer's Reagenz auf Doppelbindungen nur ganz allmählich reagierte.

[51]) Zincke, A. 216, 288.

Bei einer qualitativen Prüfung zeigte sich der Körper schwach chlorhaltig; eine quantitative Bestimmung des Chlorgehalts nach Liebig's Methode ergab nur 4 % Chlor an Stelle der berechneten 25 %.

Das bei 202° siedende Öl war also durchaus kein reines Chloräthylbenzol gewesen; vermutlich war es durch andere, noch unbekannte Zersetzungsprodukte, die auch die Hauptmenge der viscösen Öle ausmachten, aus denen Styrol isoliert worden war, verunreinigt.

Leider muss ich — aus Zeitmangel — die Versuche, Chloräthylbenzol rein zu isolieren und so der oben aufgestellten Hypothese erst das rechte Fundament zu geben, abbrechen.

Die ursprüngliche Aufgabe war ja auch gewesen, die primären Zersetzungsprodukte des salpetrigsauren Phenyläthylamins festzustellen; als solches konnte aber auch bei diesem zweiten Versuch neben freier Aminbase einwandsfrei nur Normalphenyläthylalkohol ermittelt werden*).

In Übereinstimmung damit, dass die in Äther löslichen organischen Zersetzungsprodukte Chlor enthielten, bestand der organische Destillationsrückstand nicht aus der theoretischen Menge reinen Chlornatriums, sondern enthielt noch sehr viel unzersetztes Natriumnitrit.

---

*) Inzwischen haben Wohl und Berthold (B. 43, 2184) durch Einwirkung von Natriumnitrit auf schwefelsaures Phenyläthylamin ebenfalls norm. Phenyläthylalkohol dargestellt.

Theoretische Betrachtungen über die Resultate des zweiten Teiles.

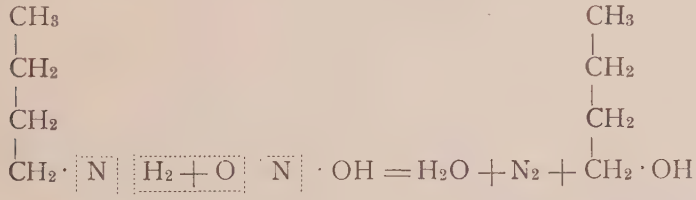
Die bisher beobachteten wichtigsten Zersetzungsprodukte der untersuchten salpetrigsauren, primären aliphatischen Amine beim Erwärmen in wässeriger Lösung sind die folgenden:

	Nach Linnemann	Nach V. Meyer	Nach eigenen Beobachtungen
1. Normal-Propylamin	Isopropyl-alkohol (Normal-Propylalkohol	Normal-Propylalkol Isopropylalk. Propylen	Normal-Propylalkohol Isopropylalkohol Propylen
2. Isopropyl-amin	—	Isopropylalk. Propylen	Isopropylalkohol Propylen
3. Normal-Butylamin	Isobutyl-alkohol	Normal-Butylalkohol Sec. Butyl-alkohol Norm.Butylen	Normal-Butylalkohol Sec.Butylalkohol Normal-Butylen β-Butylen
4. Sec. Butylamin	—	—	Sec. Butylalkohol β-Butylen
5. Tert. Butylamin	—	—	Trimethyl-carbinol Isobutylen
6. Isobutyl-amin	Trimethyl-carbinol	—	Isobutylalkohol Trimethyl-carbinol Sec. Butylalkohol Isobutylen β-Butylen
7. Phenyl-äthylamin	—	—	Phenyläthyl-alkohol (Styrol)

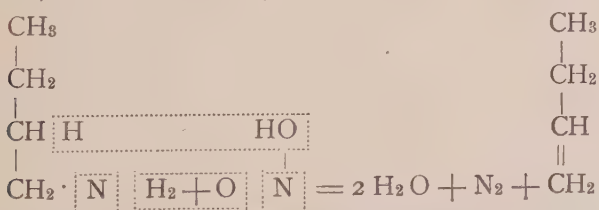
Soweit also Untersuchungen von Victor Meyer vorliegen, besteht mit einziger Ausnahme des von ihm bei der Zersetzung des salpetrigsauren Normal-Butylamins übersehenen β-Butylens zwischen seinen und den von mir beobachteten Zersetzungsprodukten völlige Übereinstimmung. Infolgedessen kann man wohl die Annahme Linnemanns, dass bei der Zersetzung von salpetrigsaurem Normal-Butylamin Isobutylalkohol entstände, als widerlegt betrachten. Damit fällt aber auch der von ihm aufgestellte Satz[52]:

»Bei Zersetzung der salpetrigsauren Monaminbasen entsteht, solange die Natur der Base die Neubildung einer Methylgruppe zulässt, stets ein Derivat, welches einmal die Methylgruppe mehr enthält, als die ursprüngliche Aminbase«.

Victor Meyer hat aus seinen Beobachtungen keinen allgemeingiltigen Schluss gezogen; für die Zersetzung des Normal-Butylaminnitrits[53] nimmt er an, dass ein Teil des Amins glatt in den zugehörigen primären Alkohol übergeht:



Aber ein grosser Teil des Amins zerfällt ausserdem in Stickstoff, Wasser und Butylen nach der Gleichung:

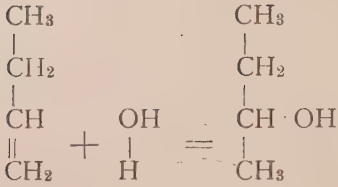


Von dem gebildeten Butylen entweicht ein Teil als Gas, während ein anderer Teil desselben sich mit Wasser zu sekundärem Butylalkohol verbindet:

---

[52]) Linnemann, A. 162, 25.

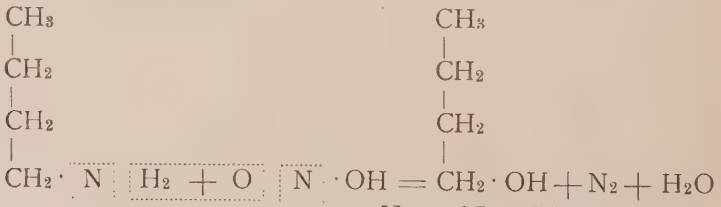
[53]) V. Meyer, B. 10, 137.



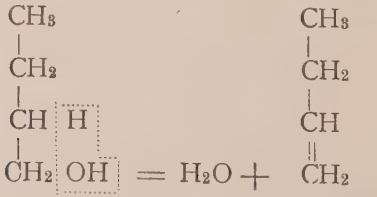
Gegen diese Auffassung, die die Entstehung des sekundären Alkohols sehr verständlich erscheinen lässt, wendet Linnemann[54]) ein, dass es ihm nicht gelungen sei, nascierendes Propylen mit nascierendem Wasser zu vereinen. Er gibt aber selbst zu, dass bei seinen Versuchen Propylen und Wasser aus zwei verschiedenen Molekülen gebildet wurden, während bei der Zersetzung des salpetrigsauren Propylamins beide Körper demselben Molekül entstammen. Das scheint mir aber doch ein recht wesentlicher Unterschied zu sein!

Nach dem bei der Zersetzung des Normal-Butylaminnitrits von mir beobachteten Auftreten von β-Butylen muss man ferner annehmen, dass unter den obwaltenden Umständen umgekehrt der entstandene secundäre Alkohol durch Wasserabspaltung zum Teil in den erwähnten ungesättigten Kohlenwasserstoff übergeht.

Die Bildung der beobachteten Zersetzungsprodukte des Normal-Butylaminnitrits würde dann etwa nach folgendem Schema verlaufen:

1. 

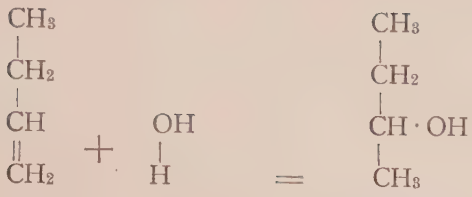
Normal-Butylalkohol

2. 

Normal-Butylen.

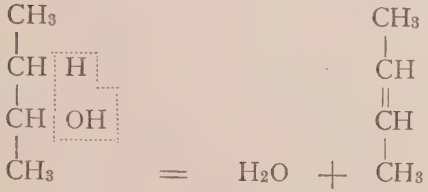
[54]) Linnemann, B. 10, 1111 ff.

3.



Sec. Butylalkohol.

4.



β-Butylen.

Das Wesentliche an allen beobachteten Zersetzungen scheint mir zu sein, dass eine auffallende Neigung für die Bildung eines Alkohols besteht, der die Hydroxylgruppe am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom trägt.

So entstehen aus Normal-Propylamin wie aus Normal-Butylamin neben den primären Alkoholen stets die sekundären; befindet sich dagegen, wie im Falle des Isopropylamins, des sekundären und des tertiären Butylamins, von vornherein die Amingruppe an einem Kohlenstoffatom, das weniger hydrogenisiert ist als die benachbarten, so wird überhaupt kein anderer Alkohol als der dem Amin entsprechende gebildet.

Nun haben zwar Frentzel[55]) aus normalem Hexylamin $CH_3(CH_2)_4 \cdot CH_2NH_2$ und Freund und Herrmann[56]) aus ω-Hexylamin $(C_2H_5)_2 \cdot CH \cdot CH_2NH_2$ durch Einwirkung von salpetriger Säure nur die entsprechenden primären Alkohole, die also das Hydroxyl an dem am meisten hydrogenisierten Kohlenstoffatom tragen, erhalten; dabei muss aber berücksichtigt werden, dass den betreffenden Forschern gerade an der Isolierung dieser Alkohole gelegen war, und dass sie daher aus den alkoholischen Reaktionsprodukten, die innerhalb weiter Grenzen siedeten, nur die Fraktionen untersuchten, die die gesuchten primären Alkohole enthalten mussten. Darüber, ob

[55]) Frentzel, B. 16_1 744.

[56]) Freund und Herrmann B. 23_1 195.

nicht auch sekundäre bezw. tertiäre Alkohole und ungesättigte Kohlenwasserstoffe entstanden waren, ist bei diesen Arbeiten nicht nachgeforscht worden. Dagegen haben Freund und Schönfeld[57]) bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf das Nonylamin $CH_3 \cdot CH \cdot C_6H_{13}$ (mit $CH_2 \cdot NH_2$) sowohl ein Nonylen $CH_3 \cdot C \cdot C_6H_{13}$ (mit CH_2) als auch einen tertiären Nonylalkohol $(CH_3)_2 \cdot COH \cdot C_6H_{13}$ erhalten, was der Entstehung von Isobutylen und Trimethylcarbinol aus Isobutylamin völlig entspricht:

Hierbei wird zunächst Isobutylalkohol gebildet, der aber fast völlig unter Wasserabspaltung in Isobutylen übergeht. Durch neuerliche Anlagerung von Wasser entsteht der Alkohol mit dem Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom, in diesem Falle das tertiäre Trimethylcarbinol:

1. $CH_2 \cdot \boxed{N}\ \boxed{H_2 + O}\ \boxed{N} \cdot OH = CH_2 \cdot OH + N_2 + H_2O.$

$$\begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} \qquad\qquad \begin{array}{c} CH_2 \\ | \\ CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

Isobutylalkohol.

2.

$$\begin{array}{c} CH_2 \cdot \boxed{OH} \\ | \\ C\ \boxed{H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} = H_2O + \begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

Isobutylen.

3.

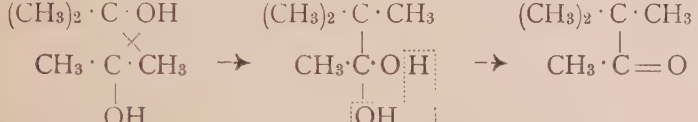
$$\begin{array}{c} CH_2 \\ \| \\ C \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ OH \end{array} = \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \cdot OH \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH_3 \quad CH_3 \end{array}$$

Trimethylcarbinol

Neben diesem Prozess, der dem Verhalten der primären Amine mit normaler Kette durchaus entspricht, findet aber noch ein zweiter statt, der für Amine mit verzweigter Kette

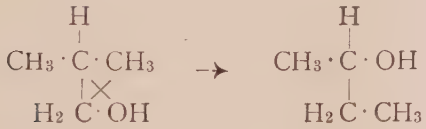
[57]) Freund und Schönfeld B. 24_2, 3359.

vom Typus des Isobutylamins charakteristisch zu sein scheint. Wenigstens haben Freund und Lenze[58]), bezw. Freund und Eschert[59]) bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Trimethyläthylamin $(CH_3)_3 \cdot C \cdot CH_2 NH_2$ und Dimethyläthyläthylamin $\begin{matrix}(CH_3)_2\\(C_2H)_5\end{matrix}\!\!>\!C \cdot CH_2 NH_2$ die analoge Erscheinung beobachtet. Es handelt sich hierbei um einen Austausch von Hydroxyl- und Methylgruppe in den primär gebildeten, den Aminen entsprechenden Alkoholen, wie er für den Übergang der Pinakone in die Pinakoline angenommen wird:



Pinakon — Zwischenprodukt — Pinakolin.

4.

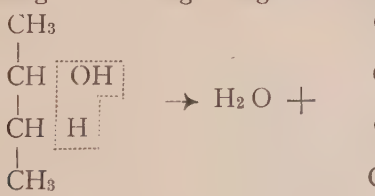


Isobutylalkohol — sec. Butylalkohol

Trimethylaethylalkohol — Amylenhydrat.

Die so entstandenen Alkohole tragen aber wieder sämtlich das Hydroxyl an dem nächstgelegenen weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom.

Nebenbei gehen dann die Alkohole zum Teil wieder durch Wasserabspaltung in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff über:



sec. Butylalkohol — β-Butylen.

[58]) Freund und Lenze, B. 23_2 2868; dieselben B. 24_1 2159.

[59]) Freund und Eschert, B. 24_1 2152.

Mit dieser Annahme eines Platzwechsels zwischen der Methyl- und der Hydroxylgruppe und darauffolgender Wasserabspaltung aus dem so intermediär gebildeten secundären Alkohol liesse sich auch die Entstehung von β-Butylen neben Isobutylen beim Auftröpfeln von Isobutylalkohol auf stark erhitztes Chlorzink erklären, wie dies Le Bel und Greene[60]) beobachtet haben.

Dafür, dass zunächst der dem Amin entsprechende Alkohol und erst aus diesem unter intermediärer Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs bezw. durch Austausch von Hydroxyl- und Methylgruppe ein Alkohol mit dem Hydroxyl am nächstgelegenen weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom entsteht, spricht die Tatsache, dass bei der Zersetzung des salpetrigsauren Phenyläthylamins, wo bei der gewählten Versuchsanordnung kein ungesättigter Kohlenwasserstoff isoliert werden konnte, bezw. derselbe nach den bei dem 2. Versuch aufgestellten Hypothesen durch Bildung von Chloräthylbenzol sofort unwirksam gemacht wurde, auch keine Spur von Methylphenylcarbinol zu finden war.

Die Bevorzugung eines weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatoms bei dieser Reaktion steht nicht vereinzelt da: Markownikoff[61]) hat bereits im Jahre 1870 folgendes Gesetz aufgestellt:

»Wenn ein unsymmetrisch konstituierter (ungesättigter) Kohlenwasserstoff sich mit einer Haloidwasserstoffsäure verbindet, so addiert sich das Haloid an das weniger hydrogenisierte Kohlenstoffatom, d. h. zu dem Kohlenstoff, welcher sich mehr unter dem Einflusse anderer Kohlenstoffe befindet.«

Ein Beispiel hierfür ist die Bildung von Isopropyljodid aus Propylen und Jodwasserstoffsäure:

$$CH_3 \cdot CH = CH_2 + HJ = CH_3 \cdot CHJ \cdot CH_3.$$

Eine Erklärung für diese Gesetzmässigkeit glaubt Kablukow[62]) in den von Thomsen und Luginin angeführten thermo-chemischen Daten zu finden, wonach tertiäre Halogen-

[60]) Le Bel und Greene, Am. 2, 23.
[61]) Markownikoff, A. 153, 256.
[62]) Kablukow, B. 21$_4$, Ref. 179.

derivate unter grösserer Wärmetönung entstehen als sekundäre und primäre. Unter Berücksichtigung des Berthelot'schen Prinzips, wonach von zwei Körpern stets der gebildet wird, bei dessen Entstehung die grössere Wärmemenge frei wird, hat somit der Satz von Markownikoff nichts erstaunliches mehr.

Nun haben Thomsen und Luginin aber weiterhin festgestellt, dass für die tertiären Alkohole genau dieselben thermochemischen Gesetzmässigkeiten gelten!

Die bisher gemachten Beobachtungen lassen sich somit in folgende Sätze zusammenfassen:

»Die salpetrigsauren primären aliphatischen Amine mit normaler Kette zersetzen sich beim Erwärmen in wässeriger Lösung in der Weise, dass zunächst unter Austritt von Stickstoff und Wasser der entsprechende Alkohol gebildet wird. Trägt dieser nicht schon an sich die Hydroxylgruppe an einem Kohlenstoffatom, das weniger hydrogenisiert ist als die benachbarten, so spaltet er zum Teil unter Bildung eines ungesättigten Kohlenwasserstoffs Wasser ab und lagert es dann so wieder an, dass dadurch ein Alkohol entsteht, der das Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom trägt.

Neben der gleichen Reaktion lagert sich bei Aminen mit verzweigter Kette (vom Typus des Isobutylamins) der grösste Teil des primär gebildeten Alkohols in der Weise um, dass ein Austausch zwischen Hydroxyl- und Methyl-Gruppe stattfindet, in dem Sinne, dass dadurch direkt ein Alkohol entsteht, der das Hydroxyl am nächstgelegenen, weniger hydrogenisierten Kohlenstoffatom trägt.

In allen Fällen geht ausserdem der gebildete Alkohol durch Abspaltung von Wasser zum Teil in einen ungesättigten Kohlenwasserstoff über.«